

A
Ш 83

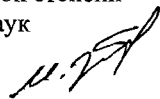
На правах рукописи

ШПАК ИГОРЬ ЕВГЕНЬЕВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫБОРА ОБРАТИМЫХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ИНТЕГРИРУЮЩИХ
ПРИБОРОВ**

Специальность 02.00.05 – Электрохимия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук



Научная библиотека
Уральского
Государственного
Университета

Саратов 2001

Работа выполнена в Саратовском государственном техническом университете

Научный консультант: доктор химических наук
профессор **Михайлова А.М.**

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор **Насыров И.К.**,
доктор химических наук,
профессор **Львов А.Л.**,
доктор химических наук,
профессор **Серянов Ю.В.**

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное
предприятие **НПП «Алмаз»**, г. Саратов

Защита состоится «18» января 2002 года в 14 часов в ауд. 414 на заседании диссертационного совета ДР 212.242.09 при Саратовском государственном техническом университете по адресу: 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77, СГТУ.

Отзывы на автореферат просим присылать в двух экземплярах (заверенные печатью) по адресу: 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77, СГТУ, ученому секретарю диссертационного совета ДР 212.242.09 доценту Ефановой В.В.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан « 7 » декабря 2001 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



В.В. Ефанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Исследования, изложенные в диссертации, посвящены проблеме направленного поиска технических решений для априорного расчета и создания электрохимических накопителей энергии и информации, работоспособных в широком диапазоне температур. Поставленная задача решается на основе комплексного подхода, включающего изучение физико-химических свойств самих систем, эффект их влияния на кинетику электродных процессов и электрические параметры конкретного изделия.

Актуальность темы. Прогресс в развитии разработок высокоточной аппаратуры для космических аппаратов, ракетной, вычислительной и робототехники, средств дальней связи требует создания новых задачиков времени и генераторов импульсов, обладающих длительной памятью полученной информации и работоспособных в широком диапазоне температур. Выбор оптимальной проводящей среды является сложной задачей, которая порой решается простым эмпирическим подбором, так как для концентрированных растворов электролитов теоретические методы еще не достигли уровня, позволяющего прогнозировать их свойства. В твердоэлектролитных системах выявление закономерностей сложно по причине малого числа соединений со структурной разупорядоченностью катионной подрешетки. Кроме того, их транспортные свойства не являются единственным критерием реализации желаемого направления электрохимических процессов. Важную роль играют вопросы совместимости систем с электродными материалами и их стабильности в широком диапазоне потенциалов. В этой связи становится необходимым установление фундаментальных закономерностей физико – химических свойств электродной системы и их связь с техническими параметрами проектируемых электрохимических устройств.

Настоящая работа выполнена в Саратовском НИИ химических источников тока (НИИХИТ) и Саратовском государственном техническом университете (СГТУ).

Работы велись в соответствии с координационными планами научных советов АН СССР и РАН «Физическая химия ионных расплавов и твердых электролитов» (1975-1990 гг.), «Электрохимия и коррозия» (1986-1999 гг.), а также на хозяйственной основе в соответствии с тематическими планами производственных объединений Минсредмаша, Саратовского госуниверситета.

Цель работы заключается в установлении фундаментальных закономерностей физико – химических свойств электрохимических систем на основе смешанных водно-органических и твердых электролитов с униполярной проводимостью по ионам серебра или меди, с окончательным результатом – созданием теоретической базы для проведения конструкторских и технологических расчетов конкретных электрохимических устройств с заданными техническими параметрами.

Поставленная цель достигается решением следующих задач:

- Исследование транспортных свойств ионов в смешанных водно - органических растворителях и в твердоэлектролитной системе.
- Исследование кинетики катодных и анодных электродных процессов в выбранных электролитах.

- Выбор комплексного подхода, включающего изучение физико – химических свойств самих систем, эффект их влияния на стабильность электродных материалов и параметры изделий.
- Исследование электрических параметров макетных и экспериментальных образцов изделий и, на этой основе, корректировка состава электрохимической системы.
- Обоснование фундаментальных критериев поиска электролитных систем, оптимизации их состава для получения жидко- и твердофазных материалов с заданными физико-химическими свойствами.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Проведены системные исследования по выбору электролитных систем для высокоточных интегрирующих элементов. Установлена взаимосвязь между электрическими параметрами интегрирующих устройств и физико – химическими характеристиками выбранных электролитных систем. Выбран подход к установлению нижних и верхних пределов интегрируемых токов и величины максимальной емкости рабочего и вспомогательного электродов. Полученные закономерности позволяют априори рассчитать конструкцию элемента любого типа и назначения.
- Выявлены закономерности влияния концентрации ионов хлора, природы внешних катионов, размера спиртового радикала, состава растворителей и температуры на процессы комплексообразования в системах $\text{AgCl-MeCl-ROH-H}_2\text{O}$. Показано, что растворимость AgCl является основным критерием при разработке электролитных систем для устройств этого типа.
- Сравнительным экспериментом в системах с рядом водно-органических растворителей выявлены общие закономерности влияния состава электролита на их электрохимическое поведение. Рекомендовано введение добавок хлоридов некоторых металлов в рабочий электролит. Дан предположительный механизм снижения процессов рекристаллизации активного вещества при их введении в электролит. Определены оптимальные технологические режимы изготовления электродов.
- Показано, что наибольшее влияние на частотную зависимость резисторов оказывает величина исходного сопротивления электрода считывания, и наименьшее — геометрия пленки и концентрация электролита.
- Разработан оригинальный способ беспузырьковой заливки рабочего электролита при одновременной герметизации металлостеклянной ячейки, что дало возможность создать надежную конструкцию электрохимического управляемого сопротивления.
- Разработаны научные основы технологии изготовления на основе системы Ag/AgCl/Cl^- с электролитом на основе водно-метанольного раствора хлоридов щелочных металлов и аммония. Осуществлена разработка конструкции и технологии изготовления электрохимических интеграторов, обратимо работающих в течение сотен циклов заряда-разряда, и проведены исследования их характеристик в широком интервале режимов и условий эксплуатации. Предложенная

конструкция обеспечивает высокую прочность и термомеханическую устойчивость в заданном диапазоне температур и высокую точность в диапазоне температур от -40 до $+50$ °С при высокой кратности зарядных и разрядных токов с сохранением в течение 12 лет. Показана принципиальная возможность работы интегратора при -50 °С.

- Обоснованы критерии выбора и взаимного согласования физических, механических и химических свойств материалов, используемых при разработке электрохимического преобразователя на твердом электролите. Определено, что основным критерием удовлетворительного функционирования твердотельного преобразователя информации является сочетание упругопластических свойств электролита и электродных материалов.
- Определены допустимые границы изменения тока и напряжения на интеграторе в рабочем диапазоне температур. Получены уравнения, описывающие поведение важнейших параметров в исследуемых условиях.
- Разработан твердоэлектролитный преобразователь информации дискретного действия, отвечающий по своим функциональным, точностным и эксплуатационным характеристикам основным требованиям при работе в режиме задания-считывания заряда в температурном диапазоне от -60 до $+70$ °С, что не реализуемо при использовании систем с жидким электролитом. Созданы научные основы технологии их серийного изготовления.
- Разработаны и апробированы ряд оригинальных методик и соответствующая оснастка для проведения электрохимических исследований с низкотемпературными растворителями и твердыми электролитами.

В целом научная новизна диссертационной работы заключается в развитии нового научного направления в электрохимии — направленный выбор сочетания электрохимической системы с конструкцией прибора, рассчитанного на долговременную эксплуатацию в условиях значительных колебаний температур.

Практическая ценность работы. Табулированы величины растворимости хлорида серебра в водно – спиртовых системах. Найдены критерии выбора электролитных систем для каждого объекта исследования. Разработаны способы получения медь- и серебропроводящих твердых электролитов (ТЭЛ) и электродов по тонкопленочной технологии. Разработана технология для промышленного выпуска преобразователей информации, работоспособных в течение более 10 лет, обладающих кулонометрической обратимостью не хуже 2 % в диапазоне температур от минус 50 до плюс 70 °С. Расширение температурного диапазона работоспособности приборов позволило исключить из электронных схем систему термостатирования, стоимость которой в 2-4 раза превышает стоимость преобразователей информации.

Основные результаты работы внедрены в производство в НИИХИТ.

Положения и результаты работы, которые выносятся на защиту:

- Методология направленного поиска электролитных систем для интегрирующих элементов и оптимизация их состава, основанная на выяснении влияния физи-

ко-химических свойств систем на стабильность электродных материалов и эффективность работы электродов.

- Закономерности растворимости хлоридов щелочных металлов, аммония и серебра в водно-спиртовых растворах, как один из критериев подбора электролитных систем для интегрирующих устройств.
- Закономерности влияния состава и свойств электролитных систем на стабильность электродных материалов и эффективность работы электродов.
- Результаты исследования процессов, протекающих на границе «твердый электролит / металлический электрод», обратимый по основным носителям заряда.
- Экспериментальные результаты по определению электрических характеристик интегрирующих устройств в различных условиях эксплуатации и процессе хранения.
- Взаимосвязь между рассчитанными и экспериментально полученными характеристиками приборов.
- Критерии определения нижнего и верхнего предела токовых нагрузок, диапазона напряжений, выбора порогового напряжения, величины защитного заряда, а также максимальной величины интегрируемых сигналов как по амплитуде, так и по количеству электричества.

Результаты работы и выводы на их основе имеют значение, как для теоретической электрохимии, так и для решения прикладных задач, связанных с созданием жидкофазных и твердотельных преобразователей информации.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на: V Всес. конф. по эл/хим преобразователям (Москва, 1968); 6-й Всес. конф. по электрохим. преобразователям (Казань, 1970); Всес. конф. по электрохимии (Тбилиси, 1969); IV Всес. конф. по кристаллохимии (Новосибирск, 1983); II конф. «Совершенствование технологии гальв. покрытий» (Киев, 1986); VII Межд. Фрумкинском симпозиуме «Фундаментальная эл/химия и эл/хим. технология» (Москва, 2000); IV Межд. конф. (Саратов, 1999); 5-м междун. сов. «Фундаментальные проблемы ионика твердого тела» (Черноголовка, 2000); 12th Intern. conf. on solid state ionics (Halkidiki, Greece, 1999); 13th Intern. Conf. on Solid State Ionics (SSI 2001) Cairns, Australia, 2001; 6th Intern. Symp. Systems with Fast Ionic Transport 9-13 May 2001, Cracow, Poland.

Публикации. По данной тематике всего опубликовано 89 работ, из которых 45 - наиболее важные. В их число входит монография, 2 учебных пособия, 18 статей, 3 депонированных рукописи, тезисы 14 докладов и 7 авторских свидетельств на изобретения.

Личный вклад автора заключается в разработке и обосновании научных основ, детализированной схемы исследований, применяемых методов, а также в анализе и сопоставлении результатов известных и проведенных автором работ по изучению свойств электролитных систем различного состава и экспериментальных и опытных образцов изделий. Из опубликованных совместно с соавторами работ в диссертацию включены и вынесены на защиту только те результаты, в которые автор внес равноценный вклад (в постановку задачи, участие в экспериментах, обсуждение результатов). Всем коллегам автор приносит искреннюю благодарность за помощь в работе.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 339 страницах, иллюстрирована 136 рисунками и 86 таблицами, состоит из введения, пяти глав, заключения и выводов, списка литературы из 414 наименований и приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приводятся обоснование актуальности выбранной темы, цель и задачи работы, рассматриваются научная новизна и практическая ценность полученных результатов, дается содержание основных положений, выносимых на защиту.

В первой главе систематизированы и представлены характеристики известных жидкофазных и твердотельных интегрирующих элементов, электрохимических управляемых сопротивлений, особенности их конструкций, способы изготовления рассматриваемых изделий, составы электродных масс. Рассмотрены интеграторы как дискретного, так и аналогового типов. Описаны лимитирующие стадии электродных процессов на различных электродах. Критически рассмотрены наиболее известные технические решения при разработке элементов. Сделан вывод, что для разработки твердофазного кулонометра наиболее перспективной электрохимической системой является система $\text{Ag}|\text{RbAg}_4\text{I}_5|\text{C}$, и показаны ее недостатки.

Во второй главе приведены методики проведения экспериментов с жидкофазными системами по определениям температуры замерзания электролитов, растворимости ионогенных солей и их электропроводности, растворимости хлорида серебра. Приведены равновесные процессы, имеющие место в системе $\text{AgCl} | \text{Cl}^-$. Подробно рассмотрены методы синтеза твердотельных суперионных проводников RbAg_4I_5 и ряда медьпроводящих твердых электролитов. Изучены разрезы системы $\text{RbCl}-\text{CuCl}-\text{CuI}$, содержащие 20 мол. % галида рублидия. Показано, что при 33,3 % иодида меди система становится однофазной, оставаясь в таком состоянии до состава ТЭЛ, содержащего 35 % CuI . Проведен анализ известных результатов ионной проводимости, диффузии, термодинамических свойств суперионных проводников. Рассмотрены их кристаллические структуры и фазовые переходы в них.

Для изучения систем и идентификации фаз измеряли температурные зависимости растворимости, плотности и вязкости растворов. Для идентификации кристаллизующихся фаз были применены политермический анализ, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, дифференциально-термический и термовесовой анализы.

В работе использованы электрохимические методы исследования: гальваностатический, потенциодинамический, электрохимического импеданса, прямоугольного одиночного импульса. Даны характеристики основных используемых методов исследования – потенциодинамической вольтамперометрии и электрохимического импеданса. Сделан краткий обзор основных механизмов, приводящих к возникновению пиков тока на вольт-амперных кривых. Рассмотрена модель адсорбционной релаксации двойного слоя, предложенная Е.А. Укше, Б.М. Графовым и Н.Г. Букун.

Измерения частотных зависимостей R, C гетеропереходов проводили с помощью моста переменного тока Р568 в диапазоне $0,004 \div 100$ кГц. Колебания температуры в измерительной ячейке не превышали $\pm 0,01$ К. Анализ частотных зави-

симостей R, C импеданса проводили с помощью графоаналитического метода на основе модели адсорбционной релаксации двойного слоя.

Исследования методами потенциодинамической вольтамперометрии и однократного прямоугольного импульса проводили с помощью системы, позволяющей автоматизировать процессы измерения и обработки полученных результатов.

В третьей главе прослежено изменение растворимости и электропроводности исследуемых хлористых солей щелочных металлов и аммония с изменением концентрации метанола при различных условиях. На рис. 1 показано, как изменяется растворимость хлорида натрия с температурой в спирто-водных смесях различного состава. Данные показывают, что даже в 75(масс.) %-ном метаноле растворимость хлорида натрия выше требуемой (отмечена пунктирной линией).

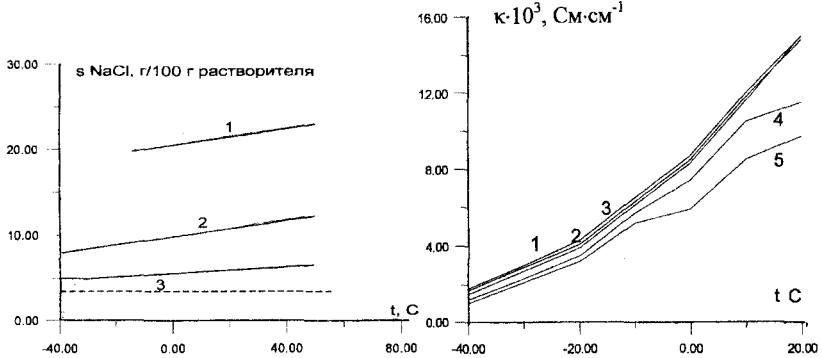


Рис. 1. Растворимость хлорида натрия в зависимости от температуры и содержания метанола в растворителе (%): 1 - 25; 2 - 50; 3 - 75.

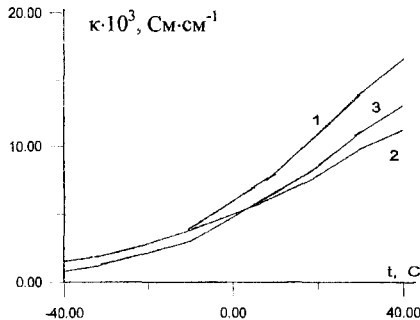


Рис. 3. Электропроводность 0,2 н. раствора хлорида натрия в зависимости от температуры и содержания метанола в растворителе (%): 1 - 25, 2 - 75, 3 - 50

Рис. 2. Удельная электропроводность 0,3 н. растворов хлоридов в 50 %-ном метаноле в зависимости от температуры: 1 - NH_4Cl , 2 - CsCl , 3 - KCl , 4 - NaCl , 5 - LiCl

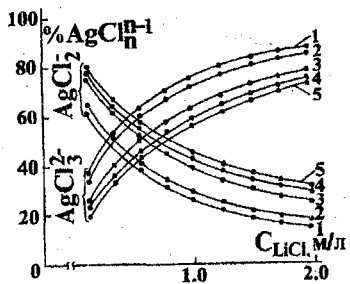


Рис. 4. Зависимость процентного содержания AgCl_n^{n-1} от концентрации LiCl : 1 - H_2O ; 2 - 25 % CH_3OH ; 3 - 50% CH_3OH ; 4 - 75 % CH_3OH ; 5 - CH_3OH

Была изучена электропроводность растворов хлоридов щелочных металлов систем: MeCl (где Me - Li, Na, K, NH₄, Rb, Cs) - ROH (где R - CH₃, C₂H₅, C₃H₇) - H₂O.

Данные по электропроводности эквинормальных растворов исследованных солей, в зависимости от температуры, приведены на рис. 2. На рис. 3 представлено изменение удельной электропроводности 0,2 н. раствора хлорида натрия с изменением температуры при различном содержании метанола в растворителе.

В области концентрированных спирто-водных сред электропроводность раствора электролита при низких температурах можно повысить за счет повышения концентрации, метанола, что связано, по-видимому, с преобладанием фактора уменьшения вязкости среды в данном случае над фактором снижения ее диэлектрической проницаемости. Равнодействующая влияний вязкости и ДП среды определяет характер кривой электропроводности.

Электронная конфигурация делает ион серебра хорошим комплексообразователем. Значительное влияние на процесс комплексообразования в растворе оказывает ион внешней сферы. Одной из причин катионного эффекта является образование сверхкомплексного соединения по схеме: $mK^+ + AgL_n^{n-1} \leftrightarrow K_m[AgL_n]$.

Небольшой по размеру внешнесферный катион сильнее гидратирован, чем ион большего радиуса. Эта гидратная оболочка затрудняет его взаимодействие с комплексным ионом, что способствует образованию менее прочных комплексов, и следовательно, меньшей растворимости хлорида серебра. Увеличение радиуса иона при неизменности заряда приводит к ослаблению взаимодействия с молекулами воды, стабилизирует комплекс и, поэтому, увеличивает его растворимость.

Зависимость растворимости AgCl (S_{AgCl}) от концентрации хлорид-ионов:

$$S_{AgCl} = \sum_{i=2}^{i=n} \beta^i PS[Cl]^{i-1} \quad (1)$$

(где PS - произведение растворимости) позволила оценить величины условных констант, образующихся аргентохлоридов, которые были применены для нахождения зависимости процентного содержания аргентохлоридов от концентрации хлорид-ионов.

Установлено, что в разбавленных по хлорид-иону растворах доминируют комплексы с меньшим координационным числом (К.Ч.), а в концентрированных — с большим (см. рис. 4). Общей закономерностью является также то, что рост концентрации спирта в смешанном растворителе способствует увеличению процентного содержания аргентохлорида с меньшим К.Ч.

В области разбавленных растворов, где справедливо правило ионной силы, внешнесферные катионы различной природы, обладающие одинаковым зарядом, теряют свою индивидуальность и практически не проявляют различия во влиянии на свойства комплексных ионов, в концентрированных растворах проявляется влияние индивидуальности внешнесферных катионов на состав, прочность комплексных аргентохлоридов, и, как следствие этого, — на растворимость хлорида серебра. Последовательный переход от водных к чисто спиртовым системам приводит к увеличению

степени влияния внешнесферных катионов. Рост концентрации спирта в смешанном растворителе ведет к увеличению растворимости хлорида серебра (рис. 5).

Переход от водно-метанольных к водно-этанольным системам ведет к росту растворимости хлорида серебра. Изменение величин растворимости свидетельствует о том, что они определяются не только значениями ϵ растворителей, но также и их строением и сольватирующей способностью.

Во всех изученных системах между растворимостью хлорида серебра и составом растворителя была установлена линейная корреляция

$$\lg S_{\text{AgCl}} = \lg S'_{\text{AgCl}} + ax \quad (2)$$

(где $\lg S_{\text{AgCl}}$ и $\lg S'_{\text{AgCl}}$ — соответственно величины растворимости соли в воде, неводных и смешанных растворителях; x — весовая концентрация спирта; a — эмпирическая постоянная), выполняемая во всем интервале изменения концентрации хлоридов щелочных металлов и спиртов.

Рассчитанные на основе зависимости:

$$S_{\text{AgCl}} = AT \exp(B/RT) \quad (3)$$

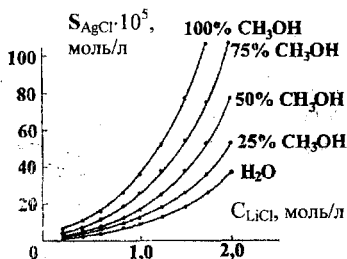


Рис. 5. Изотермы растворимости AgCl в водно-метанольных растворах хлорида лития

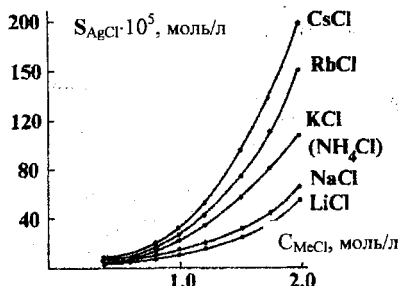


Рис. 6. Зависимость растворимости AgCl от концентрации хлоридов щелочных металлов. Растворитель — 25 % CH_3OH

значения энергии активации (B) свидетельствуют, что они в меньшей степени зависят от концентрации хлорида, чем от концентраций спирта в системе, что и способствует усилению процесса комплексообразования. Полученные закономерности позволяют рассчитать состав электролита с заданными свойствами.

Верхний предел токов интегрирования будет определяться в интеграторе пассивационными процессами, происходящими при образовании AgCl на серебряном электроде. Характер гальваностатических кривых, несмотря на значительную концентрацию метанола в электролите, практически не отличается от такового для водных растворов. Для каждой из выбранных температур произведение $i \cdot \tau_{\text{п}}^{0.5}$ остается постоянным. Характер изменения потенциала электрода во времени полностью отвечает случаю чисто диффузионного перенапряжения процесса, так как в координатах $\phi - \lg(1 - \sqrt{t/\tau_{\text{п}}})$ получается линейная зависимость. Для комнатной

температуры (23°C) наклон прямой составляет, как, впрочем, и для других температур, $2,3RT/F$. Нелинейность зависимости в области низких значений потенциала, вероятно, свидетельствует о смене механизма реакции на твердофазный.

Таким образом, работоспособность интегрирующего элемента и его основные электрические параметры в значительной мере будут определяться концентрацией ионов хлора.

Результаты определения неэквивалентности, представленные на рис. 7, свидетельствуют о значительном влиянии природы катиона на обратимость электродных процессов в исследуемой системе.

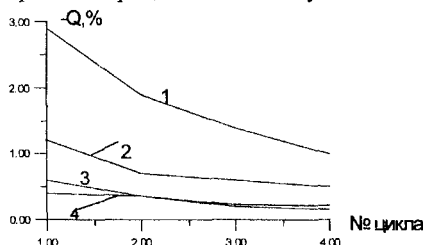


Рис. 7. Изменение неэквивалентности при циклировании элементов с различными электролитами ($t = -40^{\circ}\text{C}$, $i = 3,2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, пороговое напряжение — $1,1 \text{ В}$, рабочая формовка — $125 \text{ мКл} \cdot \text{cm}^{-2}$): 1 — CsCl; 2 — KCl; 3 — NH_4Cl ; 4 — NaCl

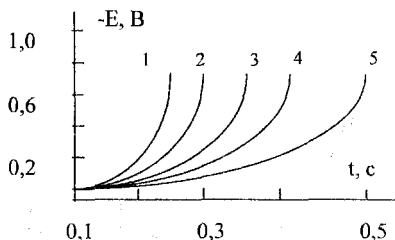


Рис. 8. Скачок напряжения на интегрирующих элементах с различными электролитами ($t = -40^{\circ}\text{C}$): 1 — NH_4Cl ; 2 — NaCl; 3 — KCl; 4 — CsCl; 5 — LiCl

Как видно из рис. 8, где показано изменение электродного потенциала от начала его заметного подъема до момента достижения им заданного порогового напряжения (для наглядности начальные точки кривых для различных электролитов совмещены), в присутствии ионов калия и, особенно, цезия подъем потенциала значительно растянут во времени. В этих условиях процесс разряда адсорбционной емкости электрода и довосстановление хлорида серебра на электроде протекают параллельно, что и обуславливает, по-видимому, большую отрицательную погрешность интегрирования при заданном уровне срабатывания автоматики (см. рис. 7). Кроме того, при такой пологой форме скачка напряжения даже наибольшие колебания порога срабатывания автоматики и изменения поляризации вспомогательного электрода будут сильно влиять на точностные характеристики элемента.

Наряду с составом электролита, существенное влияние на неэквивалентность интегрирующего элемента оказывает геометрия ячейки и, особенно, величина порогового напряжения. Данные по влиянию порога срабатывания автоматики на величину неэквивалентности элемента при температуре -40°C приводятся на рис. 9. Они показывают, что практическое использование элементов с рассмотренными выше электролитами возможно лишь при условии температурной коррекции

порога срабатывания автоматики при переходе от положительных температур к отрицательным, и наоборот.

С целью повышения проводимости электролита было бы выгодным заменить входящий в его состав хлорид соляной кислотой HCl (при сохранении той же концентрации ионов хлора). Но в такой системе сильно сократилась бы разность потенциалов катодного восстановления хлорида серебра на электроде и выделения водорода, определяющая максимально возможное значение порогового напряжения. Для определения допустимых границ варьирования концентрации водородных ионов в растворе исследовалось влияние pH электролита на электрические характеристики

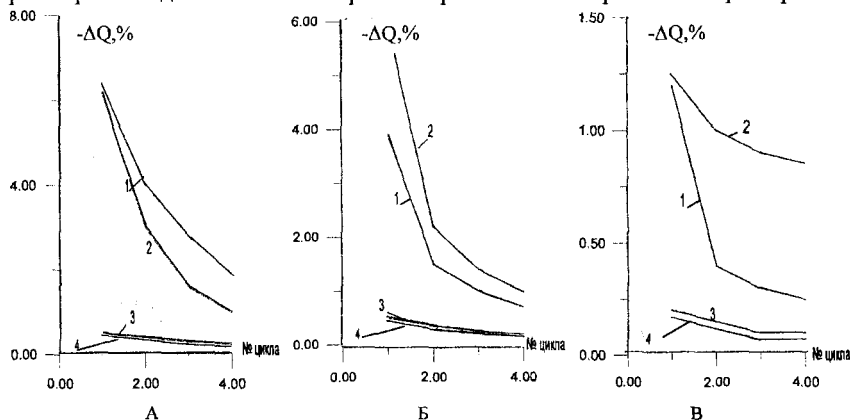


Рис. 9. Изменение неэквивалентности при циклировании интегрирующих элементов в зависимости от состава электролита и величины порогового напряжения ($t = -40^\circ\text{C}$, $i = 3,2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$): А – пороговое напряжение 0,85 В, Б – 1,0 В; В – 1,2 В; 1 – KCl ; 2 – CsCl ; 3 – NaCl ; 4 – NH_4Cl

хлорсеребряного интегрирующего элемента (суммарная концентрация ионов хлора была постоянной - $0,2 \pm 0,3 \text{ н.}$). Скачок напряжения на элементе уменьшается как за счет снижения потенциала выделения водорода, так и за счет уменьшения омических потерь напряжения в электролите. Но даже в случае электролита с $\text{pH}=1$ на элементе при максимальной температуре (50°C) и минимальной плотности тока ($0,06 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) может быть реализован скачок напряжения, больший 0,7 В.

Величина неэквивалентности для электролитов с $\text{pH}=1$ при одном и том же пороговом напряжении меньше, чем для электролитов с более высоким значением pH. Причем, максимальная погрешность интегрирования в случае электролита с $\text{pH}=1$ не выходит за пределы 0,6 % и при снижении порогового напряжения с 1,2 до 0,8 В. Понижение pH электролита до 1 позволяет улучшить и сохранность информации элементом.

Данные по влиянию величины защитного заряда приведены в табл. 1.

При малой величине защитного заряда на первом цикле наблюдается повышенная отрицательная ошибка, уменьшающаяся с дальнейшим циклированием

элемента. В этом случае кратковременная катодная поляризация электрода при снятии защитного заряда вызывает лишь весьма незначительные изменения в приэлектродном слое раствора, поэтому первый цикл можно рассматривать как замкнутый, и появление большой отрицательной ошибки вполне естественно. К началу заряда 2-го цикла, проводимого практически без паузы вслед за первым, концентрация растворимых форм серебра у поверхности электрода оказывается выше равновесной и количество выпадающего на заряде из раствора на электрод хлорида серебра ΔQ_A увеличивается по сравнению с первым циклом, что и обуславливает снижение неэквивалентности.

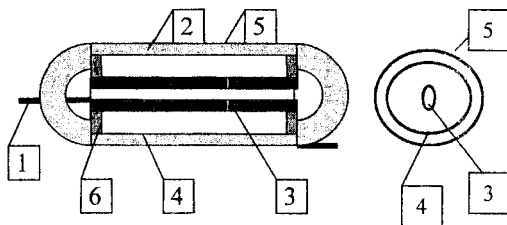
Таблица 1

Неэквивалентность элементов при различной величине защитного заряда (рабочая формовка 100 мКл; $t = -40^\circ \text{C}$; $i = 3,2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; пороговое напряжение - 0,8 В; пауза между заданием и снятием защитного заряда — не менее 2 часов)

Величина защитного заряда, мКл	5	100	200
Номер цикла	Величина неэквивалентности, %		
1	-0,75	0,00	+0,60
2	-0,35	-0,25	-0,30
3	-0,35	-0,25	-0,30

Проведенные исследования позволили рассчитать и изготовить интегратор, схематическое изображение конструкции которого приведено на рис. 10.

Рис. 10. Интегрирующий элемент в разрезе: 1- вывод; 2 - вискит; 3 - рабочий электрод; 4- вспомогательный электрод 5 - корпус; 6 - втулка



Точность работы элемента практически одинакова для разных образцов и не зависит от продолжительности циклирования. Во всех случаях равенства токов заряда и разряда в диапазоне 1+20 мА ошибка ИЭ не выходит за пределы 0,03 с. Это может быть проиллюстрировано кривыми распределения ошибок по размерам в этих условиях для различных токов и $Q_{зар} = 1+5 \text{ мКл}$, приведенными на рис. 11. Типичные результаты для различных соотношений токов заряда и разряда (при $I_{зар} > I_{разр}$) приведены на рис. 12.

Форма кривых в большинстве случаев соответствует закону нормального распределения, а поле рассеивания практически не зависит от кратности тока.

В табл. 2 приведены результаты по хранению общей емкости на рабочем и вспомогательном электродах в течение 2 недель при сопротивлении внешней цепи 100 кОм, 1 МОм и $R = \infty$, причем замыкание производилось через 3 часа после заряда на полную емкость.

Изменение заряда на любом из электродов даже при внешнем сопротивлении 100 кОм не превышало 1,5 %, однако, по абсолютной величине это составляло $\approx 0,3$ мКл. По имеющимся данным можно сказать, что минимальная величина сопротивления, допустимая при хранении интегратора с заданным зарядом, должна быть не менее 1 МОм.

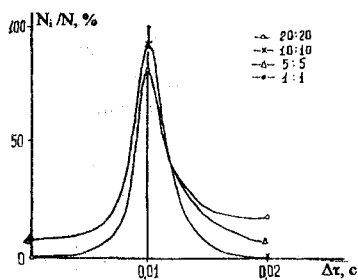


Рис. 11. Распределение ошибок для различных токов
 $I_{зар} = I_{разр}$ ($Q_{зар} = 1 \div 5$ мКл, $t = 25^\circ\text{C}$)

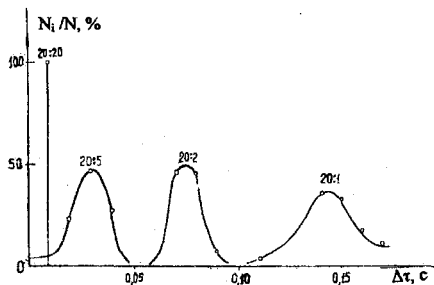


Рис. 12. Распределение ошибок для максимального тока заряда (20 мА) и различной кратности
 $I_{зар}: I_{разр}$ (от 1 до 20)

Таблица 2

*Сохранность общей емкости интегратора
при различном сопротивлении внешней цепи*

$R_{внешн.}$	$Q_{общ.}$ на рабочем электроде, мКл			$Q_{общ.}$ на вспомог-ом электроде, мКл		
	$Q_{зар. раб. эл.}$	$Q_{разр. раб. эл.}$	ΔQ	$Q_{зар. всп. эл.}$	$Q_{разр. всп. эл.}$	ΔQ
100 кОм	24,93	24,76	-0,15	24,84	24,60	-0,24
1 МОм	24,57	24,56	-0,01	24,61	24,45	-0,16
∞	25,06	25,00	-0,06	25,06	25,02	-0,04

В четвертой главе рассмотрена возможность применения хлорсеребряной системы с водно-спиртовым электролитом для создания электрохимического управляемого сопротивления.

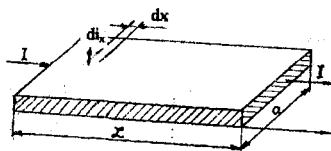


Рис. 13. Схема распределения тока считывания на резистивном электроде

Рассмотрено распределение тока считывания между резистором и электролитом на примере пленочного сопротивления прямоугольной формы длиной L и шириной a , находящегося в контакте с электролитом (рис. 13). Переход тока считывания в электролит возможен за счет протекания электрохимического процесса на границе «электрод-электролит», скорость которого определяется величиной $\Delta\phi$ отклонения электрохимического потенциала

электрода от равновесного значения. Для малых значений $\Delta\phi$ можно принять линейную зависимость скорости электрохимического процесса от потенциала. То-

гда для величины тока di , отвечающего в электролит с бесконечно короткого участка dx резистивного электрода, получим выражение:

$$di_s = K \Delta \varphi \cdot a \cdot dx, \quad (4)$$

где $K=1/\rho_s$ - коэффициент пропорциональности, характеризующий поляризуемость электрохимической системы.

На любом расстоянии x от начала резистивного электрода должно тождественно выполняться условие:

$$i_r + i_s = I, \quad (5)$$

где i_s - величина тока в электролите, i_r - величина тока в металле резистивного электрода, I - величина тока во внешней цепи.

Величина i_r в этом выражении определяется следующим соотношением:

$$i_r = -S/\rho_r \cdot dU/dx, \quad (6)$$

где S - площадь поперечного сечения резистивного электрода, ρ_r - удельное сопротивление металла резистивного электрода, U - электрический потенциал электрода.

Окончательное решение имеет следующий вид:

$$i_r = I \left[chx\sqrt{A} - shx\sqrt{A} \left(th \frac{L\sqrt{A}}{2} \right) \right]. \quad (7)$$

Необходимо также найти величину падения напряжения U_L :

$$U_L = -R_r / L \int_0^L i_r dx. \quad (8)$$

После интегрирования и преобразований получим уравнение:

$$R_{изм} / R = (2/L\sqrt{A}) \operatorname{th}(L\sqrt{A}/2), \quad (9)$$

из которого следует, что шунтирующее действие электролита в ЭУР определяется

величиной $L\sqrt{A} = \sqrt{\frac{R_r La}{\rho_e}}$. Степень шунтирования резистивного электрода элек-

тролитом возрастает с увеличением поверхности контакта электрода с электролитом и с уменьшением переходного сопротивления ρ_s между электродом и электролитом. В общем случае это переходное сопротивление складывается из величины импеданса на границе «электрод – электролит» и сопротивления электролита. За счет прохождения части тока считывания через электролит рабочий металл должен переноситься с одного участка резистивного электрода на другой. Чтобы уменьшить этот эффект, для считывания необходимо использовать переменный ток не слишком большой величины. Однако это не исключает опасности перераспределения металла на резистивном электроде за счет фарадеевского выпрямления переменного тока на границе «электрод – электролит». При достаточно высокой частоте переменного тока переходное сопротивление границы «электрод – электролит» определяется только емкостью двойного электрического слоя и сопротивлением электролита. В этом случае фарадеевское выпрямление практически не происходит, но переходное сопротивление имеет минимальную величину, а шунтирование резистивного электрода электролитом — максимально.

Уменьшение шунтирования резистивного электрода электролитом может быть достигнуто уменьшением размеров резистивного электрода и увеличением переходного сопротивления между электродом и электролитом. Допустимый верхний предел регулирования величины сопротивления ЭУР, исходя из этих же соображений, должен быть ограничен.

Распределение плотности тока по длине резистивного электрода определяется выражением:

$$j(x) = \frac{I\sqrt{A}}{a} \frac{ch[(L-x)\sqrt{A}]}{shL\sqrt{A}}, \quad (10)$$

из которого легко получить выражения для минимальной и максимальной плотностей тока управления на резистивном электроде:

$$j_{\max} = j \frac{L\sqrt{A}}{thL\sqrt{A}}, \quad j_{\min} = j \frac{L\sqrt{A}}{shL\sqrt{A}}, \quad (11)$$

$$\frac{j_{\max}}{j_{\min}} = chL\sqrt{A}, \quad (12)$$

где $j = I/La$ — средняя плотность тока управления на резистивном электроде.

Вдоль резистивного электрода может возникнуть градиент термодинамических свойств осадка рабочего металла, вследствие чего должно происходить его старение. Этот процесс неизбежно приведет к изменению электрического сопротивления ЭУР по цепи считывания.

Для резистивного электрода прямоугольной формы, при равномерном распределении плотности тока управления по поверхности электрода, получим:

$$R_M = P L / a I \tau = PL^2 / I \tau, \quad (13)$$

где I — величина тока управления, $P = \rho_m \gamma / s$ — коэффициент пропорциональности, определяемый физическими свойствами слоя рабочего металла.

Величина P представляет собой сопротивление квадрата слоя рабочего металла, образованного в результате протекания через границу «электрод — электролит» $1 \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$ электричества, и может быть названа управляющим сопротивлением рабочего металла. Таким образом, скорость изменения электрической проводимости ЭУР по цепи считывания

$$\partial K / \partial \tau = (1/P) j (a/L) = (1/P) \cdot (I/L^2) \quad (14)$$

определяется, в первую очередь, физическими свойствами рабочего металла. Эту скорость можно изменять в определенном диапазоне либо за счет изменения плотности тока управления, либо за счет изменения соотношения длины и ширины резистивного электрода. С увеличением L/a увеличивается пропорционально и толщина слоя рабочего металла при заданной величине сопротивления.

Скорость изменения проводимости за счет неравномерного распределения слоя рабочего металла по длине резистивного электрода можно оценить по соотношению:

$$\frac{\partial K_M}{\partial \tau} = \left[\frac{2 \left(\frac{b}{d} - 1 \right)}{\left(\frac{b}{d} + 1 \right) \ln \frac{b}{d}} \right] \frac{1}{P} \frac{I}{L^2} \quad (15)$$

Из проведенных расчетов следует, что при неравномерном сечении слоя рабочего металла быстродействие ЭУР уменьшается незначительно: при 10 – кратной неравномерности – скорость изменения проводимости уменьшается лишь в 1,5 раза. Того же порядка должно быть и влияние неравномерного распределения плотности тока управления. Для прямоугольного резистивного электрода справедливо равенство:

$$\frac{\partial K_M}{\partial \tau} = (1/P) \cdot j \cdot (a/B),$$

где

$$B = \frac{shL\sqrt{A}}{A} \left(2 \arctg e^{L\sqrt{A}} - \frac{\pi}{2} \right). \quad (16)$$

Принимая $L=1$ и $j_{\max}/j_{\min}=10$, получим $B=1,47$. Величина $1/B = 0,68$ близка к величине коэффициента в уравнении (15) при $b/d=10$. Следует отметить, что вычисленное значение коэффициента B является мгновенным, так как оно зависит от сопротивления R_r резистивного электрода, которое при протекании тока управления является функцией времени.

Используя выведенные выше уравнения, можно рассчитывать оптимальные размеры резистивного электрода ЭУР, исходя из требуемых технических характеристик.

Конструкция экспериментальных и опытных образцов ЭУР показана на рис. 14. В качестве диэлектрика в конструкции ЭУР применено спеченное порошкообразное стекло Л-80, которое имеет достаточно высокий коэффициент термического расширения и химически устойчиво к агрессивным жидкостям.

Проблема герметичности решена за счет впекания платиновых токоотводов в стеклянное основание. Результаты испытаний ряда образцов, изготовленных в разное время, приведены на рис. 15 (каждая кривая соответствует отдельному образцу).

Величина $R_{\text{восст}}$ медленно растет в процессе циклирования (рис. 15).

Создание экспериментальных образцов ЭУР позволило испытать способность

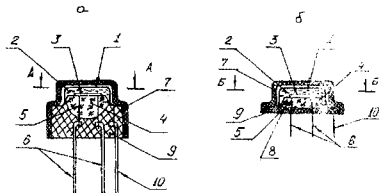


Рис. 14. Конструкция резистора: 1-колпачок, 2-электролит, 3-резистивная пленка, 4-стеклянное основание, 5- платиновые токоотводы, 6- выводы электрода считывания, 7- внешний корпус, 8- крышка, 9- герметик, 10 -вывод управляющего электрода

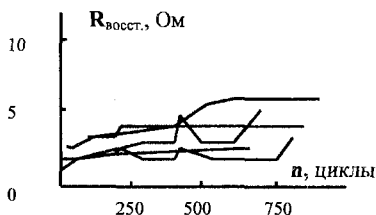


Рис. 15. Изменение сопротивления рабочего слоя серебра на резистивных электродах ЭУР в процессе циклирования ($j = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)

резистивного электрода сохранять величину сопротивления в отсутствие тока управления. Результаты этих испытаний приведены в табл. 3. Они показывают, что после выключения тока управления величина сопротивления может самопроизвольно увеличиваться на 70 % и более от исходного значения R_1 . Это изменение затухает во времени. Пропускание тока считывания (1 мА, 50 Гц) не влияет на величину самопроизвольного изменения сопротивления ЭУР. Объяснить такое сильное изменение можно только процессом старения металлического серебра.

Таблица 3

Изменение сопротивления ЭУР во времени в отсутствие тока управления

№ опыта	№ образца	Относит. изменение R после выключения тока $(R_2 - R_1)/R_1, \%$		
		за 1 час	за 2 часа	за 20 часов
8	15	42	-	64
17	10	16	-	70
19	20	-	-	124
24	22	72	82	100
28	33	-	-	100

В табл. 4 приведены данные о влиянии частоты тока считывания на величину сопротивления ЭУР, установившуюся в процессе хранения. В диапазоне частот $5 \div 10$ кГц сопротивление совсем не зависит от частоты ($K=0,0 \%$). Такая зависимость обусловлена тем, что переходное сопротивление между резистивным электродом и раствором в исследуемой системе определяется, в основном, сопротивлением раствора. В области сравнительно низких частот (до 5 кГц) переходное сопротивление границы «электрод – раствор» с увеличением частоты тока уменьшается, и при частотах выше 5 кГц его доля в суммарном переходном сопротивлении становится исчезающе малой.

Результаты исследования температурной зависимости сопротивления ЭУР представлены в табл. 5.

Таблица 4

Зависимость сопротивления ЭУР от частоты тока считывания

$f, \text{Гц}$	50	300	10^3	$5 \cdot 10^3$	10^4	$5 \cdot 10^4$	10^5
$R, \text{Ом}$	125	124	120	115	115	115	115

Таблица 5

Зависимость сопротивления ЭУР от температуры

Температура, °C	Сопротивление, Ом	
	Повышение t°	Понижение t°
25	76	72,5
35	74	71
55	67	67

Из представленных результатов следует, что ЭУР обладает отрицательным температурным коэффициентом сопротивления ($-0,37 \text{ Ом} \cdot \text{град}^{-1}$), появление которого можно объяснить только шунтирующим действием электролита.

Размеры резистивного электрода будут определяться свойствами осадков рабочего серебра и нижним пределом регулирования:

$$L/a = Q \cdot R_{\min} \cdot \lambda. \quad (17)$$

Подставляя значения $Q=1,5 \text{ Кл}\cdot\text{см}^{-2}$, $R_{\min}=10 \text{ Ом}$ и $\lambda=4 \text{ Ом}^{-1}\text{Кл}^{-1}\text{см}^2$, получим, что $L/a=60$.

Всего было разработано три способа нанесения серебра на резистивный платиновый электрод: I - катодное распыление серебра при начальной температуре диэлектрической подложки 200°C ; II - ионно-плазменное напыление серебра при начальной температуре диэлектрической подложки 50°C . Затем эта технология была модифицирована и был разработан метод двухслойного напыления, где первый слой был нанесен вакуумным способом, а второй — ионно - плазменным. III - гальваническое осаждение серебра в потенциостатическом режиме при потенциале $\varphi=-1,0 \text{ В}$.

Суммарная величина сопротивления резистивного электрода для каждого из трех типов была порядка $0,15 \pm 0,25 \text{ Ом}$. Толщина серебра не превышала $1 \pm 2 \text{ мкм}$. В качестве электролита служил $0,1 \text{ н.}$ раствор хлорида натрия, содержащий $30 (\text{об.}) \%$ метанола.

На рис. 16 приведены типичные анодные и катодные кривые заряжения для резистивных электродов, отличающихся способами нанесения серебра на первом (сплошные линии) и двадцатом (пунктирные линии) циклах окисления - восстановления. На первом цикле анодного окисления для образцов, изготовленных по I способу, наблюдается линейное увеличение потенциала во времени. Такой характер φ, τ -кривой, связанный с послойным окислением напыленного серебра, можно объяснить омическим падением потенциала в слое хлорида серебра.

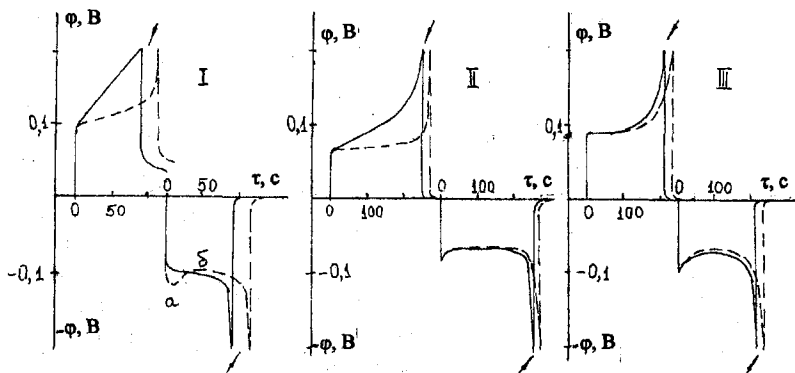


Рис.16. Кривые заряжения на первом (сплошные) и двадцатом (пунктирные линии) циклах окисления-восстановления при токе $0,3 \text{ мА}$ для трех типов образцов ЭУР (стрелками показан момент отключения поляризующего тока)

В случае резистивных серебряных электродов, изготовленных по II и III способам, анодные φ, τ -кривые на первом цикле имеют пологий участок, что свидетельствует о рыхлости напыленного серебра. Еще более заметные потенциальные

площадки наблюдаются на анодных φ, τ -кривых на втором цикле окисления и их форма практически не изменяется при дальнейшем циклировании (пунктирные линии). Такой характер анодных φ, τ -кривых на втором и последующих циклах связан с тем, что в процессе восстановления хлорида серебра увеличивается пористость металлического серебра за счет различных мольных объемов AgCl и Ag (2,5:1). Поэтому процесс анодного окисления начинает протекать по всей глубине осадка, а не послойно, как на первом цикле. Об увеличении шероховатости поверхности в три и более раза свидетельствует и увеличение емкости двойного электрического слоя тонкопленочного серебряного электрода при циклировании.

Наличие разности потенциала между считывающим и управляющим электродами образцов 1 типа приводит к протеканию медленного процесса самопроизвольного восстановления хлорида серебра до металлического серебра за счет деполяризатора (например, метанола) в электролите, так как существует термодинамическая возможность протекания процесса электроокисления метанола на платиновом и серебряном электродах.

Поскольку для образцов 1 типа при напылении серебра температура стеклянной подложки, а вместе с ней и платиновой пленки, увеличивается до $400\div 450^\circ\text{C}$, то возможно образование твердого раствора серебра с платиной. Чем меньше плотность анодного тока, тем глубже происходит окисление этого слоя. Это является причиной появления соответствующей величины потенциала φ_c , который медленно снижается во времени. Одновременно снижается и максимальная величина сопротивления (R_0) электрода считывания, причем, как видно из рис. 17, изменение φ_c, τ и R_0, τ -кривых происходит симбатно.

При включении между считывающим и управляющим выводами сопротив-

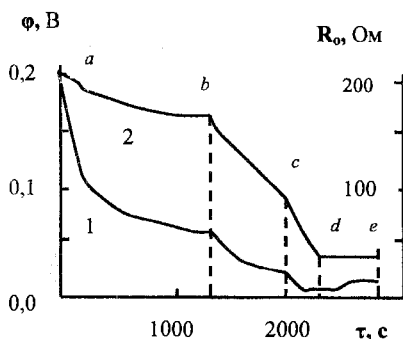


Рис. 17. Спад потенциала (1) и сопротивления (2) во времени при закорачивании считывающего и управляющего электродов образцов 1 типа на различные сопротивления: ав и de $r=\infty$; bc — $r=1\text{ кОм}$; cd — $r=10\text{ кОм}$

лений различной величины процесс самопроизвольного восстановления хлорида серебра значительно ускоряется и наблюдается более резкий спад φ_c, τ и R_0, τ -кривых. Сохранение потенциала φ_c после закорачивания выводов считывающего и управляющего электродов (участок de) позволяет предположить наличие внутреннего сопротивления процессу самопроизвольного восстановления хлорида серебра ($R_{\text{вн}}$).

Учитывая, что в процессе многократного окисления-восстановления происходит разрыхление поверхности серебра в десятки раз, то для подавления скорости процессов рекристаллизации необходимо увеличение толщины осадка серебра на резистивном электроде.

Поскольку при ионно-плазменном напылении серебра образовывались очень плотные осадки серебра с низкой адгезией к платине, то уже на первых циклах окисления-восстановления, как правило, происходило осыпание всего активного вещества. Поэтому этот способ был модифицирован в способ двухслойного напыления серебра.

Ресурсные параметры резисторов III типа выше, чем у резисторов I типа. Так, резисторы с гальванически осажденным серебром практически сохранили свою работоспособность после 3,5 тысяч циклов регулирования сопротивления с периодическим хранением в R_a -состоянии. Резисторы с катодно-напыленным серебром (I типа) выдержали не более 600 циклов. Одним из существенных недостатков резисторов III типа является самопроизвольное увеличение нижнего предела сопротивления. Особенно сильно это явление наблюдается в паузах в процессе ресурсных испытаний и при хранении в R_a -состоянии.

С целью снижения процессов рекристаллизации следовало бы увеличить общий запас электрохимической емкости на считывающем электроде. Однако, для ряда резисторов III типа в процессе непрерывного циклирования уже при емкости в 55÷70 мКл наблюдалось ее самопроизвольное увеличение. При этом относительное изменение емкости превышало 100 %. Этот факт свидетельствует о начинающемся процессе дендритообразования серебра, в результате которого возможно закорачивание считывающего и управляющего электродов.

Сравнительные характеристики резисторов I типа и с двухслойно напыленным серебром представлены в табл. 6. Ресурсные испытания проводили в наиболее жестком режиме так, чтобы суммарная наработка составила 1000 часов пребывания под считывающим напряжением, в том числе 3 000 циклов предельного регулирования сопротивления в режиме НГИ¹. В паузах между циклированием

Таблица 6

Изменение электрохимической емкости (мКл) резисторов I типа и с двухслойно напыленным серебром в процессе наработки 1 000 часов, в том числе 3 000 циклов в режиме НГИ при токе управления 0,3 мА

№ ЭУР	Время хранения, ч						
	88	128	248	290	400	482	1160
	Циклы						
	0	240	240	480	480	1040	2940
Резисторы I типа							
2637	54	42	49	44	44		
2645	62	51	59	55	53		
Резисторы с двухслойным серебром							
2678	42	33	38	44	39	30	27
2679	49	44	50	43	40	33	29
2686	32	24	24	28	26	23	25

¹ Режим НГИ - регулирование между предельными значениями сопротивлений R_a и R_b с выдержкой электрода считывания на некоторое время при напряжениях $\pm 0,4$ В в цепи управления. В этом режиме происходит полное вовлечение всего активного вещества в процесс регулирования.

резисторы хранились в предельно-восстановленном состоянии в течение времени более 100 часов. Такое сочетание многократного циклирования с длительными паузами хранения приводит к наиболее сильному разрыхлению активного вещества и ускорению последующих процессов рекристаллизации металлического серебра.

Из представленных результатов можно сделать основной вывод: разработанные резисторы с двухслойным напылением серебра практически выдержали 1 000 часов наработки, в том числе 3 000 циклов предельного регулирования. Анализ результатов по изменению минимального сопротивления показывает, что в процессе циклирования для новых образцов R_v уменьшается, а для резисторов 1 типа резко возрастает. В паузах хранения наиболее сильное увеличение минимального сопротивления происходит у резисторов с двухслойно напыленным серебром. Для резисторов с двухслойно напыленным серебром максимальное сопротивление практически не изменяется в процессе циклирования и хранения. Таким образом, разработанный способ двухслойного напыления серебра позволил изготавливать надежные резисторы.

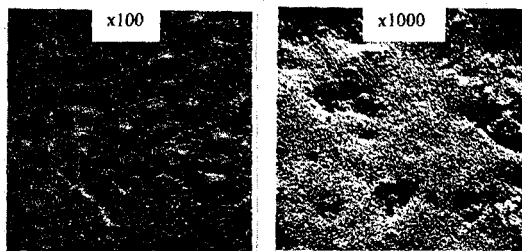


Рис. 18. Электронно-микроскопические снимки структуры резистивных серебряных электродов после 5000 циклов предельного регулирования в электролите №2 (Na^+ , Cd^{2+})

С целью предотвращения образования дендритов в процессе циклирования элементов исследовалось влияние ряда органических и неорганических добавок в электролит, из которых наиболее эффективной оказалась добавка хлорида кадмия.

Ресурсные испытания резисторов показали, что резисторы с рабочим электролитом на основе хлорида кадмия сохранили свою работоспособность после 900 циклов наработки. Электронно-микроскопические фотографии осадков серебра после 5000 циклов предельного регулирования представлены на рис. 18. В электролите с добавкой хлорида кадмия образуются плотные и равномерно распределенные по всей поверхности платиновой пленки осадки, состоящие из мельчайших кристаллитов серебра, одинаковых размеров и форм. Для оценки механизма действия хлорида кадмия на стабилизацию емкости и структуры были проведены циклические потенциодинамические исследования резистивного серебряного электрода, подвергнувшегося технологической подготовке (58 циклов регулирования сопротивления в режиме НГИ) (рис. 19).

На потенциодинамических кривых (ПДК) видно, что в области потенциалов от 0 до $-0,4$ В введение хлорида кадмия снижает катодный ток, а в области потенциалов от $-0,4$ до $-0,6$ В при прямом и обратном ходе развертки потенциала появляются два пика тока, отвечающие, по-видимому, процессу адсорбции-десорбции катионов кадмия. Практическое отсутствие зависимости пиков тока от concentra-

ции катионов кадмия свидетельствует о том, что минимальная концентрация хлорида кадмия 0,005 н., используемая при исследовании, выше предельной концентрации, необходимой для монослойной адсорбции.

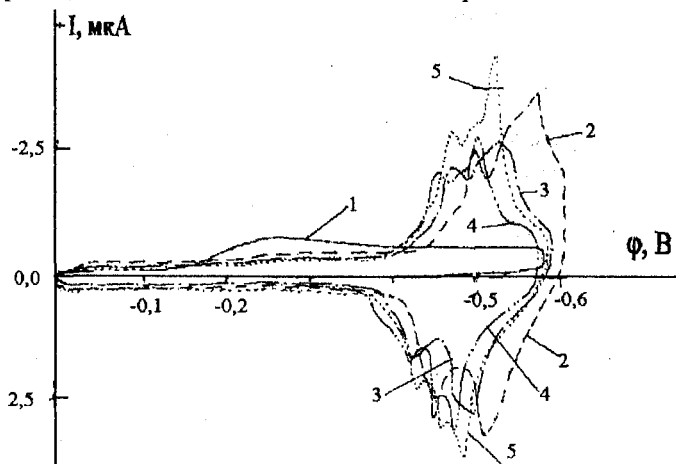


Рис. 19. Потенциодинамические кривые для серебряного электрода, подвергнувшегося 58 циклам регулирования в режиме НГИ. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с (1 - 0; 2 - 0,05; 3 - 0,015; 5 - 0,15 н. раствора хлорида кадмия при общей концентрации по иону хлора 0,15 н.) Температура 25 °С

Из представленных кривых следует, что в процессе восстановления хлорида серебра с ростом поляризующего тока так же, как и в случае увеличения концентрации хлорида кадмия, растет длина второй площадки потенциала. Такой характер зависимости катодных ϕ, t -кривых от концентрации хлорида кадмия и величины тока, с учетом отсутствия аналогичных площадок потенциала на анодных кривых заряжения, можно объяснить наличием двух структурных модификаций хлорида серебра, процесс восстановления которых определяется скоростью транспорта через них аргентохлоридных комплексов. В процессе анодного окисления либо происходит адсорбционно-химическое взаимодействие аутокомплексных ионов кадмия со свежееобразованным хлоридом серебра, либо идет осаждение двойных солей типа $\text{Ag}[\text{CdCl}_3]$, которые, вероятно, образуют более плотные слои непроводящей фазы. Повышение перенапряжения процесса восстановления окисленной формы приводит к выпадению мелкокристаллических, плотных осадков металлического серебра, равномерно распределенного по всей поверхности.

В пятой главе рассмотрены принципы создания интегрирующих элементов с высокой кулонометрической обратимостью на основе твердых электролитов с проводимостью по катиону металла. Предложена принципиальная конструкция интегратора, обеспечивающая за счет жесткого согласования теплофизических свойств используемых материалов высокую прочность и термомеханическую устойчивость в заданном диапазоне температур, хорошую обратимость в течение не-

скольких тысяч циклов заряда-разряда. Представлены исследования интеграторов на медьпроводящем твердом электролите $\text{Cu}_{16}\text{Rb}_4\text{I}_7\text{Cl}_{13}$.

Самой сложной технологической задачей в преобразователях с твердым электролитом является обеспечение надежного контакта на границе «электрод / электролит», так как образование и растворение твердой фазы во время циклирования, связанное с изменением объема, приводит к разрушению приграничного слоя. С целью устранения этого явления в электролит вводились пластификаторы. Несмотря на обнадеживающие результаты, полученные при пластифицировании электролита парафином, оказалось, что при длительном хранении сопротивление ячейки возрастает. Обработка результатов по снятию полного импеданса ячейки в диапазоне частот от 200 до 600 кГц показала возрастание сопротивления границы «электрод / электролит», тогда как сопротивление электролита сохраняется на низком уровне, что связано с нарушением границы или образованием адсорбционной, пассивной пленки. Последнее предположение более вероятно, поскольку оно подтверждается задержкой потенциала на потенциодинамических кривых.

Проведенные исследования показали, что надежный электрический контакт на границе «электрод/электролит» можно обеспечить тремя путями:

- ♦ созданием постоянного усилия поджима на всем протяжении срока службы;
- ♦ использованием композиций электролита и электрода с низким пределом текучести;
- ♦ жестким согласованием коэффициентов термического линейного расширения (КТЛР) конструкционных и активных материалов.

В качестве основного варианта был выбран путь согласования КТЛР, как наиболее технологичный, экономически эффективный и по предварительным данным способный обеспечить высокие характеристики интегратора во всем диапазоне климатических и механических воздействий.

Для создания конструкционного материала корпуса, удовлетворяющего требованиям согласования КТЛР, мы выбрали эпоксидную смолу с введенным наполнителем. Исследования показали приемлемость композиции состава: 70 % Al_2O_3 , 5 % электрографического черного красителя, 25 % смолы.

Одновременно с изучением влияния добавки Al_2O_3 на изменение КТЛР проверялось влияние добавки SiO_2 в виде мелкодисперсного порошка — аэросила. Приготовление гомогенизированной беспузырной массы из смеси с 40 % SiO_2 технологически оказалось проще, чем приготовление состава с 70 % Al_2O_3 , в то время как КТЛР этих составов примерно одинаков.

Осевое согласование КТЛР в конструкции элемента достигается подбором соответствующего материала корпуса, тогда как в тангенциальном направлении несоответствие КТЛР электродного металла и электролита скомпенсировано мелкоструктурной электродной сеткой, снижающей общее смещение до уровня смещений в элементарной ячейке.

Поведение твердоэлектролитных интегрирующих ячеек существенно зависит от природы металла инертного электрода. В частности, согласно результатам сравнительных испытаний ячеек типа $\text{Me}|\text{RbAg}_4\text{I}_5|\text{Ag}$ с молибденовым и никелевыми электродами, внутреннее сопротивление образцов с молибденовым электро-

дом после циклирования и термоударов заметно выше, чем у образцов с никелевыми электродами, хотя точность интегрирования в обоих случаях была невысока.

Для выяснения причин невысоких точностных характеристик была предпринята попытка определить и проанализировать эквивалентные электрические схемы используемых электродов при помощи метода электрохимического импеданса. Используемой нами электрохимической системе с хорошим приближением отвечает эквивалентная схема, приведенная на рис. 20.

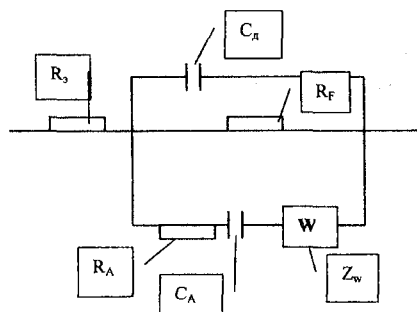


Рис. 20. Эквивалентная электрическая схема системы $\text{Me}|\text{RbAg}_4\text{I}_5|\text{Ag}$:
 R_s - сопротивление электролита;
 C_d - емкость двойного слоя;
 R_F - сопротивление переноса заряда;
 $Z_w = (1-j)W\omega^{-1/3}$ - диффузионный импеданс;
 W - постоянная Варбурга;
 R_A, C_A - адсорбционные составляющие импеданса

Импедансные измерения проводились на макетных образцах с никелевым составным фольгово-сетчатым инертным электродом на фиксированных частотах в диапазоне $2 \div 200$ кГц. Используя схему (рис. 20), можно представить компоненты импеданса границы «электрод – электролит» в уравнении $Z = R_s - jx_s$, как

$$R_s = [(x_A + \psi_A)n + (R_A + \psi_A)m] / (m^2 + n^2); \quad x_s = [(x_A + \psi_A)m + (R_A - \psi_A)n] / (m^2 + n^2),$$

где $m = 1 + (R_A + \psi_A)R_F^{-1} + (x_A + \psi_A)x_1^{-1}$; $n = (x_A + \psi_A)R_F^{-1} - (R_A + \psi_A)x_1^{-1}$;
 $x_A = (\omega C_A)^{-1}$; $\psi_A = W \cdot \omega^{-1/2}$. При $\omega \rightarrow \infty$ $R_s = R_s$ и $x_s = 0$; при $\omega = 0$ $R_s = R_F + R_s$, $x_s = 0$.

Обработка результатов, полученных импедансным методом, позволила оценить параметры эквивалентной схемы: R_F (сопротивление реакции) и W (диффузионный импеданс Варбурга). Несмотря на одинаковые практически потенциалы никелевых и серебряных электродов в наших экспериментах, что свидетельствует о наличии серебра на никелевой поверхности, значения R_F и W для никелевого электрода на несколько порядков выше, чем для серебряного в аналогичных условиях. Это означает, что на никелевом электроде еще до скачка потенциала, обусловленного исчерпанием серебра, должны резко возрасть поляризационные потери напряжения $I \cdot R_F$ и диффузионные ограничения, определяющие скорость перестройки структуры ТЭЛ и изменение заряда двойного электрического слоя. В условиях считывания информации это может привести к преждевременному достижению порогового значения потенциала никелевого электрода и появлению большой отрицательной ошибки считывания, что, вероятно, и имело место в наших экспериментах.

Было высказано предположение, что отмеченные высокие значения R_F и W вызваны наличием пассивирующей пленки на никеле. Для ее удаления применя-

лись электрохимическое травление и травление в плазме газового разряда. Обработка данных импедансных измерений для никелевого электрода, который предварительно очищался в плазме аргона при давлении $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. и напряжении 5 кВ, показали, что поляризационное сопротивление R_F в этом случае заметно снижается; при этом одновременно снижается в 5-6 раз и величина диффузионного импеданса W . Учитывая, что избежать окисления очищенной поверхности никеля в условиях контакта с воздушной атмосферой практически невозможно, необходимо ввести защитное покрытие никелевой поверхности пленкой благородного металла.

Результаты исследования параметров эквивалентной схемы образцов с серебряным, никелевым и золоченым никелевым электродом приведены в табл. 7.

Таблица 7

Сводные параметры эквивалентной схемы инертных электродов

Материал электрода	R_s , Ом	C_d , Ф	R_F , Ом	W , Ом $s^{-1/2}$	R_A , Ом	C_A , Ф
Ni	5,02	$6,5 \cdot 10^{-8}$	9000	$3,7 \cdot 10^4$	3,8	$5,8 \cdot 10^{-8}$
Ni*	4,0	$1,5 \cdot 10^{-7}$	1250	$2 \cdot 10^3$		
Au	4,2	$2,6 \cdot 10^{-7}$	250	$3,2 \cdot 10^3$	1,1	$5,0 \cdot 10^{-7}$
Ag**	4,0	$4,0 \cdot 10^{-6}$	100	$2 \cdot 10^2$	0,08	$1,8 \cdot 10^{-4}$

где * - никелевый электрод после травления в плазме разряда;

** - на золотой электрод осаждено 10 мКл серебра.

Из данных этой таблицы следует практическое постоянство сопротивления электролита для всех типов электродов; возрастание емкости двойного слоя при одновременном снижении поляризационного сопротивления и диффузионного импеданса в ряду от никеля к серебру. Минимум адсорбционных составляющих импеданса достигается на свежееосажденном серебре.

Падение напряжения на интеграторе ΔU складывается из падения напряжения на электролите и на границах «электрод-электролит»: $\Delta U = I \cdot R_s + I \cdot R_F$. Величина поляризационного сопротивления R_F является сложной функцией тока, температуры, заряда электрода и т.п., тогда как R_s не зависит от заряда, но зависит от температуры. Точное определение R_F при протекании тока, то есть в условиях, характеризующихся значительным отклонением от равновесия, сопряжено с серьезными техническими трудностями. Наиболее приемлемым для этих целей является метод прямоугольного импульса тока.

Используя параметры отклика, можно рассчитать интересующее нас поляризационное сопротивление электрода R_F и ряд других характеристик по весьма простым уравнениям:

$$R_s = \Delta U / (|I_s| + |I_p|); \quad R_F = (\Delta U_2 / |I_s|) - (\Delta U_1 / (|I_s| + |I_p|)); \quad C_d = |I_p| / |dU/dt|_0.$$

Однако корректность результатов при использовании этого метода зависит от возможности обеспечения высокой крутизны фронта импульса зарядного и разрядного тока, выполнения условия равенства $|dU/dt|_t = 0$ в момент измерения омической составляющей и быстродействия измерительной аппаратуры. Наличие этих жестких ограничений обуславливает высокие требования к технике измерений и инст-

рументальному оформлению метода, для чего была разработана специальная аппаратура, с использованием которой были проведены исследования макетных образцов интеграторов в широком диапазоне токов и температур. Результаты измерений для одного из образцов при температурах 20 и -50°C приведены в табл. 8.

Таблица 8

Параметры интегратора в процессе заряда различными токами

I_z , мА	τ_z , с	ΔU_2 , мВ	ΔU_1 , мВ	R_F , Ом	R_z , Ом	$R_{\text{вн}}=R_F+R_z$, Ом
---------------	-----------------	----------------------	----------------------	---------------	---------------	---------------------------------

при 20°C

20	0,05	200	110	4,8	5,2	10
10	0,10	140	63	8,3	5,7	14
4	0,25	92	28	17,4	5,6	23,0
1	1	60	-	-	-	60
0,6	1,67	55	-	-	-	91,7

при -50°C ($Q_z=1$ мКл, $I_p=1$ мА)

20	0,05	550	340	11,3	16,2	27,5
10	0,10	380	190	20,8	17,2	38
4	0,25	260	85	48	17	65
1	1	170	50	153	25	170
0,6	1,67	145	30	224	18,7	241
0,1	10	105	10	148	9	165

Данные по зависимости напряжения на интеграторе во всем заданном диапазоне температур приведены на рис. 21.

Нетрудно видеть, что нелинейная в области малых токов зависимость становится линейной при токах более 5 мА. Это означает, что при заряде до 20 мА разложение электролита практически исключено при всех исследованных температурах. Однако, учитывая, что при -50°C напряжение на интеграторе, заряжаемом током 20 мА, достигает 0,55 В, то есть находится на уровне верхнего предела порогового напряжения, максимально допустимое для заданного диапазона температур значение тока должно быть, по-видимому, не более 20 мА.

Для того, чтобы выяснить механизм влияния тока и температуры, целесообразно рассмотреть поведение отдельных составляющих электродной системы в зависимости от этих факторов. Данные проведенных экспериментов показывают, что зависимость поляриза-

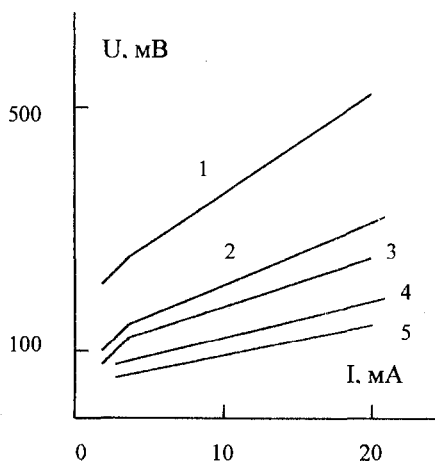


Рис. 21. Зависимость напряжения на интеграторе от тока заряда ($Q_z=1$ мКл) и температуры: 1 - -50°C , 2 - -20°C , 3 - 0°C , 4 - 20°C , 5 - 50°C

ционного сопротивления R_F от тока заряда с хорошим приближением аппроксимируется линейным уравнением в логарифмических координатах. При $T = \text{const}$

$$R_F = K_1 \cdot I_3^{-K_2} \quad (18)$$

Расчет коэффициентов K_1 и K_2 показывает, что K_2 практически не зависит от температуры, тогда как зависимость K_1 от температуры в координатах $\lg K_1$ — $1/T$ линейна в диапазоне температур от 50 до -20°C (см. рис. 22). Температура, при которой наблюдается нарушение линейного хода зависимости, совпадает с точкой росы в атмосфере бокса для сборки интегратора (примерно -20°C). Вероятно, кристаллизация следовых количеств атмосферной влаги на поверхности раздела «электрод/электролит» изменяет энергию активации электродной реакции при переходе к более низким, чем точка росы, температурам. Линейному участку зависимости $\lg K_1$ — $1/T$ на рис. 22 соответствует выражение:

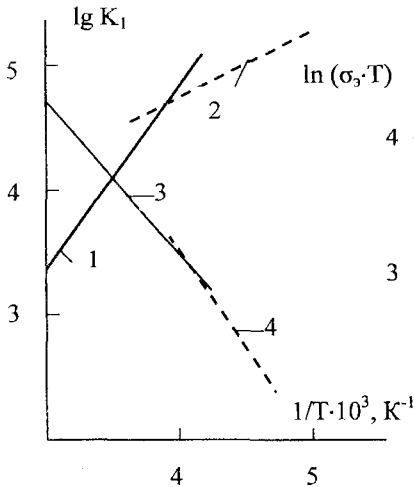


Рис. 22. Зависимость коэффициента K_1 (1,2) из уравнения (18) и $\ln \sigma_3 \cdot T$ (3,4) от обратной температуры

$$K_1 = 0,832 \cdot \exp(0,103/KT), \quad (19)$$

в котором постоянная Больцмана $K = 8,6 \cdot 10^{-5}$ эВ/град, а значение энергии активации хорошо согласуется с данными по энергии активации проводимости RbAg_4I_5 , полученными другими авторами. Это позволяет сделать предположение о связи K_1 , определяющего поведение R_F , с природой электролита.

Зависимость проводимости электролита σ , в опытных образцах от температуры показана на рис. 22, откуда следует, что при температуре порядка -75°C $\sigma \rightarrow \infty$. Эта температура весьма близка к температуре фазового превращения KbAg_4I_5 в практически непроводящую модификацию.

В координатах $\ln(\sigma_3 \cdot T)$ — $1/T$ (см. рис. 22) график зависимости имеет два участка с точкой перехода в области -20°C , откуда видно, что для линейного участка в диапазоне температур от $+50$ до -20°C

$$\sigma_3 T = 3,3 \cdot 10^{-3} \exp(-0,1038/KT), \quad (20)$$

то есть значение энергии активации проводимости электролита (0,1038 эВ) практически совпадает с определенным из данных по зависимости поляризационного сопротивления R_F от тока и температуры.

Используя зависимость R_F и R_3 от тока и температуры, можно записать общее выражение для падения напряжения ΔU на интеграторе:

$$\Delta U = I \cdot (R_f + R_s) = K_1 I^{0,2} + I \cdot R_o \exp(E/KT), \quad (21)$$

Это выражение не только полностью описывает напряжение системы в процессе заряда интегратора во всем диапазоне токов и температур, но и объясняет нелинейность вольт-амперных характеристик образцов в области малых токов (см. рис. 21). Оказывается, что в этой области с увеличением зарядного тока поляризационное сопротивление R_f инертного электрода снижается на 4÷5 порядков и, начиная с тока 5 мА, практически единственным ограничителем скорости электродного процесса остается сопротивление электролита.

В общем случае для системы с твердым электролитом наиболее вероятными составляющими остаточного тока являются:

- ток электронной проводимости,
- фарадеевский ток неосновных носителей заряда,
- адсорбционные токи,
- токи, вызванные релаксацией кристаллической решетки контактирующих фаз при изменении потенциала электрода и емкости границы «электрод/электролит».

Протекание этих токов, шунтирующих основной анодный процесс в период формирования скачка потенциала при считывании заданного интегратору заряда, вносит определенную положительную ошибку, тем большую, чем более соизмерим ток считывания с остаточным током.

Для определения остаточного тока макетных образцов использовалась методика, основанная на анализе потенциодинамических характеристик образцов при различных скоростях развертки потенциала (рис. 23). По эквивалентным точкам на этих кривых строилась зависимость тока от скорости развертки потенциала.

Экстраполяцией к нулевой скорости развертки (стационарное состояние) находились остаточный ток при данном потенциале. Остаточный ток сложным образом зависит от потенциала золотого электрода: при потенциалах менее 25 мВ он отрицателен, то есть имеет место осаждение серебра на электроде; при больших потенциалах ток переходит через 0, и в области 50 мВ наблюдается первый максимум анодного тока, обусловленный, по-видимому, растворением осажденного серебра; в области 150±200 мВ, то есть при приближении к потенциалу покоя инертного электрода (200±20 мВ) остаточный ток спадает почти до нуля; наконец, при по-

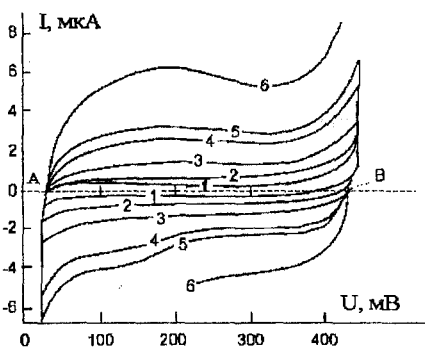
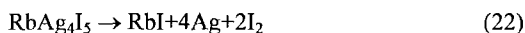


Рис. 23. Потенциодинамические характеристики образца системы $RbAg_4I_5$ при $t=20^\circ\text{C}$ и различных скоростях развертки потенциала (мВ/с): 1 - 2,6; 2 - 5,2; 3 - 10,4; 4 - 20,8; 5 - 26; 6 - 52

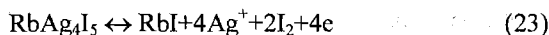
тенциалах выше 200 мВ остаточный ток возрастает по закону, близкому к квадратичному. При потенциале 400 мВ остаточный ток для всех исследованных образцов находится в пределах 0,2 мкА.

Полученные результаты позволяют оценить нижний предел диапазона рабочих токов считывания. Исходя из условия, что минимальный ток считывания должен быть, как правило, на порядок больше остаточного тока интегратора, за минимально допустимое значение рабочего тока при комнатной температуре можно принять 1÷2 мкА, при +50 °С это значение должно быть увеличено до 3÷4 мкА.

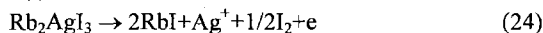
Согласно литературным данным, разложение электролита в системе $\text{Au/RbAg}_4\text{I}_5/\text{Ag}$ с заметной скоростью происходит при разности электродных потенциалов выше 600 мВ. Суммарная реакция разложения записывается следующим образом:



С увеличением анодного потенциала скорость реакции диспропорционирования



значительно возрастает и обусловленный ею ток достигает максимума при потенциале, равном 676 мВ. Известно также, что процесс этот может протекать через промежуточное образование-разложение непроводящего Rb_2AgI_3 , реакция диспропорционирования которого на аноде



имеет максимум при потенциале 693 мВ.

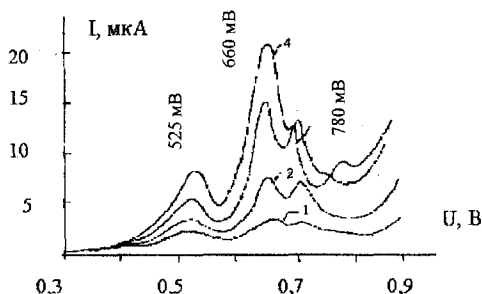


Рис. 24. Анодные вольт-амперные кривые для электрода $\text{Au/RbAg}_4\text{I}_5$ при скорости развертки потенциала $5 \cdot 10^{-3}$ В·с⁻¹ и различных температурах (°С): 1 - -10; 2 - 0; 3 - 10; 4 - 20

Полученные анодные потенциодинамические характеристики границы $\text{Au/RbAg}_4\text{I}_5$ при скорости развертки $5 \cdot 10^{-3}$ В/с для диапазона анодных потенциалов от 0,3 до 0,9 В и температур от -10 до 20 °С приведены на рис. 24.

На представленных кривых проявляется 4 пика тока, два из которых (при 660 и 705 мВ) характерны для отмеченных выше реакций (22) и (24), а последний (в районе 780 мВ) — соответствует, по-видимому, реакции разложения иодида серебра:



При снижении температуры до -10 °С наблюдается также незначительный подъем тока в области 420÷430 мВ. Максимум тока, соответствующий потенциалу 525÷530 мВ, последовательно уменьшается при сдвиге нижней границы потенциа-

ла циклической поляризации электрода в анодную сторону (от 0 до 200 мВ) и при циклировании в диапазоне 400÷900 мВ полностью вырождается, в то время как пик разложения электролита при 660 мВ сохраняется на кривых независимо от диапазона циклирования. Учитывая, в соответствии с результатами исследования остаточного тока, что при потенциалах, меньших 25 мВ, на поверхности инертного электрода идет процесс осаждения серебра, которое снимается с электрода лишь при последующей поляризации до более высоких анодных потенциалов, можно предположить, что наблюдаемый пик тока при потенциале 525÷530 мВ обусловлен растворением самопроизвольно высаживающегося на инертном электроде серебра (близкими причинами объясняется, вероятно, и всплеск тока при 420÷430 мВ). При этом такой самопроизвольный процесс, по-видимому, имеет место на электроде и при достаточно высоких (по крайней мере до 200 мВ) значениях потенциала и полное снятие серебра с поверхности золотого электрода достигается лишь при анодной поляризации до 400 мВ и выше.

Таким образом, обнаруженные на потенциодинамических кривых пики тока в области 520÷530 мВ не связаны с фазовыми изменениями в электролите, и поэтому предельным для выбранной электрохимической системы предварительно можно считать напряжение порядка 600 мВ, при котором скорость разложения электролита уже становится соизмеримой с рабочими токами интегратора.

Одним из важных параметров интегратора дискретного действия, определяющих его точностные характеристики, является емкость скачка ($Q_{ск}$). В физическом смысле под $Q_{ск}$ понимается величина заряда, имеющая, независимо от скорости его введения, потенциал рабочего электрода между двумя определенными фиксированными уровнями.

Графики зависимости $Q_{ск}$ от потенциала для различных скоростей развертки приведены на рис. 25.

Анализ этих зависимостей показывает, что, во-первых, изменение емкости скачка со скоростью развертки в интервале 10÷50 мВ/с невелико, особенно при небольших (до 300 мВ) значениях потенциала, а, во-вторых, кривые имеют линейную область в диапазоне от 200 до 300÷350 мВ, что свидетельствует о наличии в системе некоторой адсорбционной емкости, связанной, возможно, с адсорбцией

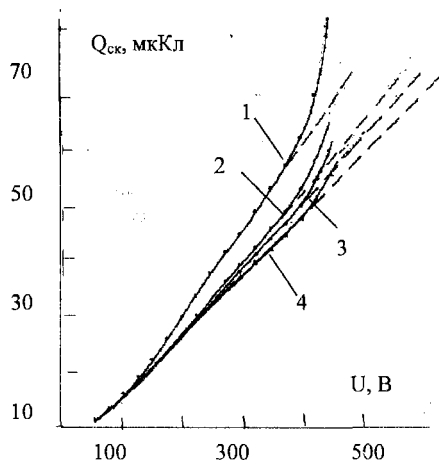


Рис. 25. Графики зависимости $Q_{ск}$ от потенциала при различных скоростях развертки (мВ·с⁻¹): 1- 2,6; 2 - 10,4; 3 - 26; 4 - 52

серебра на золоте. Рассчитанное из кривых (рис. 25) значение этой емкости имеет порядок 120 мкФ, причем с увеличением скорости развертки потенциала V емкость уменьшается (см. пунктирные линии на рис. 25), что, скорее всего, связано с диффузионными ограничениями для данного адсорбционного процесса. В этом случае зависимость $Q_{ск}$ от $1/\sqrt{V}$ должна аппроксимироваться линейным уравнением. На рис. 26 приведена такая зависимость, построенная по экспериментальным данным рис. 25 и подтверждающая сделанный вывод. Экстраполяцией на бесконечную скорость развертки потенциала можно получить минимальное значение емкости скачка Q_0 , не зависящее от скорости изменения потенциала на электроде. Для интервала изменения потенциала от 50 до 450 мВ оно составляет, например,

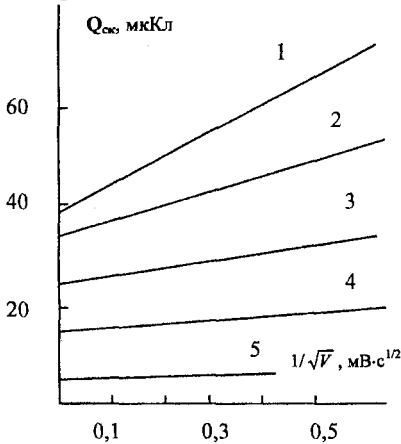


Рис. 26. График зависимости $Q_{ск}$ от $1/\sqrt{V}$ по данным рис. 25 для различных конечных значений потенциалов (мВ) ($U_{ок}=50$ мВ): 1 - 450; 2 - 400; 3 - 300; 4 - 200; 5 - 100

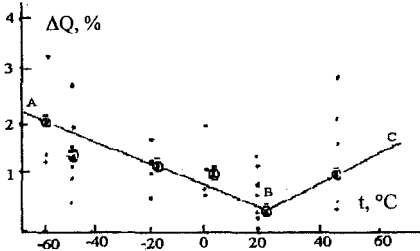


Рис. 27. Распределение ошибок считывания по температуре

39 мкКл.

Обобщенное выражение для $Q_{ск}$ в зависимости от диапазона и скорости изменения потенциала можно записать в виде:

$$Q_{ск} = 86,7 \cdot 10^{-6} (U_2 - U_1) + (K_{д2} - K_{д1}) (1/\sqrt{V})$$

Исходя из этого уравнения, можно вычислить минимальное и не зависящее от скорости изменения потенциала значение емкости скачка на электроде системы $\text{Au}|\text{RbAg}_4\text{I}_5$. Следует также отметить, что емкость скачка, как это вытекает из полученных данных, может существенно возрастать при работе интегратора на малых токах и для уменьшения ошибки считывания в этом случае целесообразно выбирать низкие значения порогового напряжения.

Для оценки точностных характеристик при форсированных режимах заряда испытывались две группы образцов.

Распределение ошибок по температурам приведено на рис. 27. Проверка экспериментальных точек при каждой температуре на однородность дисперсии и среднеквадратичного отклонения показало, что все они одно-

родны, за исключением данных для $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (где наблюдается погрешность $-5,67\%$). В связи с этим можно оценить наблюдаемую зависимость через средние для каждой температуры значения $\Delta Q_{\text{ср}}\%$. На рис. 27 средние величины отмечены значком Σ .

Оценка угловых коэффициентов прямых АВ и ВС, построенных по средним значениям $\Delta Q_{\text{ср}}\%$ (см. рис. 27) с использованием программы линейной корреляции, соответствует $0,0196$ и $0,023\%$ ·град $^{-1}$. Поскольку возрастание $\Delta Q_{\text{ср}}\%$, начиная с минимального значения $0,4\%$, имеющего место при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, происходит в любом направлении (по температуре) с практически одинаковой скоростью, можно с большой вероятностью полагать, что эта не зависящая от тока величина «температурного коэффициента» погрешности определяется разницей в КТРЛ электролита и электродного материала. На реальность такого предположения указывает тот факт, что минимум погрешности работы прибора наблюдается при температуре, совпадающей с температурой сборки элементов (см. рис. 27).

Необходимость исследования медьпроводящих электрохимических систем заключается в возможности замены системы, проводящей по серебру, на систему, исключающую использование драгметаллов.

Как видно из табл. 9, при заряде интеграторов током 1 мА образцы с медьпроводящим электролитом могут отрабатывать заряд в 3 мКл с ошибкой меньше 1% . Заряд 1 мКл является наиболее приемлемым.

Таблица 9

Ошибка считывания на образцах с медьпроводящим электролитом при различной величине емкости ($I_3=1,0\text{ мА}$, $I_p=0,1\text{ мА}$).

Величина заряда, мКл									
0,1		1		3		5		0,1	
$\tau_p, \text{с}$	$\Delta Q, \%$	$\tau_p, \text{с}$	$\Delta Q, \%$	$\tau_p, \text{с}$	$\Delta Q, \%$	$\tau_p, \text{с}$	$\Delta Q, \%$	$\tau_p, \text{с}$	$\Delta Q, \%$
1,35	35	9,94	-0,6	29,87	-0,43	49,74	-0,52	1,56	56
1,09	9	9,97	-0,3	29,88	-0,40	49,54	-0,90	1,15	15
1,06	6	9,98	-0,2	29,88	-0,40	49,35	-1,50	1,14	14
1,04	4	9,98	-0,2	29,87	-0,43	48,51	-2,98	1,14	14
1,03	3	9,98	-0,2	29,85	-0,50	48,55	-2,90	-	-

Эти образцы с медьпроводящим электролитом были оставлены в разряженном состоянии на хранение при нормальных климатических условиях. Через 5 месяцев хранения сопротивление у образцов возросло до 105 кОм и более и в результате наблюдался полный отказ образцов при исследуемых режимах.

Циклические поляризационные кривые окисления твердого электролита и восстановления продуктов его окисления на границе «твердый электролит / платиновый электрод» представлены на рис. 28. Характер этих кривых отражает стадийность процессов окисления-восстановления твердого электролита. Наблюдающаяся зависимость потенциалов максимумов токов окисления и восстановления от скорости развертки потенциала указывает на необратимость этих процессов.

Из совокупности приведенных данных вытекает, что процесс разложения электролита с той или иной скоростью протекает уже при потенциалах, близких к $0,5\text{ В}$. Указанная нестабильность электролита проявляется также в том, что не-

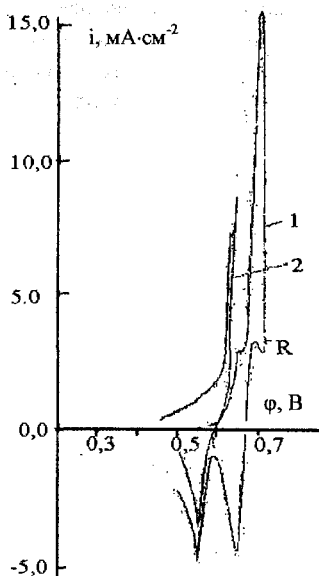


Рис. 28. Циклические потенциодинамические кривые границы ТЭЛ(Cu^+)Pt при различных потенциалах переключения направления развертки потенциала E_R .
 $V_p = 0,0008 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$,
 $t = 25^\circ \text{C}$. 1 – $E_R = 0,72 \text{ В}$,
 2 – $E_R = 0,65 \text{ В}$

смотря на то, что циклирование ячеек прекращалось каждый раз после полного катодного полуцикла, обеспечивавшего восстановление продуктов окисления, и даже после осаждения и последующего растворения меди на инертном электроде, длительное хранение ячейки (~ 1 месяц) приводило к полной деградации твердого электролита, что выражается прежде всего в резком снижении токов при поляризации электрода. Данные фазового рентгеновского анализа подтверждают изменение фазового состояния ТЭЛ.

Если предположить, что анодное растворение меди протекает с образованием Cu^{2+} , а основные ионы проводимости ТЭЛ окисляются (Cu^+ в Cu^{2+}), то неизбежно должна происходить деградация твердого электролита (снижение его ионной и возрастание дырочной проводимости). Указанная деградация присуща в той или иной мере всем ТЭЛ, проводящим по Cu^+ . Можно предположить, что вследствие слабой связи катионов Cu^+ с анионной подрешеткой ТЭЛ скорости этих процессов будут слабо зависеть от состава анионной подрешетки ТЭЛ.

Наличие слоя, подобного амальгаме, неизбежно приводит к потерям емкости при растворении: либо за счет ухудшения электрического контакта между зернами в слое между ними и электродом, либо за счет уменьшения в процессе растворения электронной проводимости

слоя вследствие снижения концентрации меди в слое. Этим, в частности, объясняется наличие заметных токов на ПДК при потенциалах, сильно превышающих значения потенциалов максимума тока, где как раз и протекает окисление остатков меди в слое. Эта область потенциалов и имеет непосредственное отношение к скачку потенциала на гальваностатических кривых растворения меди с поверхности инертного электрода.

Очевидно, что при хранении в таком слое будут протекать процессы рекристаллизации, которые также могут приводить к ухудшению электрического контакта меди, находящейся в слое, с электродом с одной стороны, а также к уменьшению поверхности контакта меди в слое с твердым электролитом.

Предложенная модель процессов окисления-восстановления меди с поверхности инертного электрода, базирующаяся на предположении о возможности их протекания также в приэлектродном слое твердого электролита вследствие срав-

нительно высокой дырочной проводимости последнего, качественно объясняет особенности рассмотренных процессов. Подобное электрохимическое поведение, вероятно, будет наблюдаться и на других медьпроводящих твердых электролитах, что ограничивает возможность получения на их основе систем с высокой кулонометрической обратимостью.

Основные результаты

Совокупность представленных экспериментальных данных убедительно свидетельствует о том, что электролитные системы для электрохимических устройств являются многокомпонентными системами полифункционального назначения. Методология их поиска, трактуемая в работе, основана на комплексном подходе, включающем в себя анализ влияния различных факторов на собственно физико – химические свойства систем и эффект воздействия последних на электродные материалы. Такой подход позволяет в каждом конкретном случае выявлять определяющие критерии направленного поиска электролитных композиций, а также оптимизировать их состав.

Индивидуальные особенности электрохимических устройств предопределяют начальный выбор растворителя и электролита, обеспечивающих минимум требований к разрабатываемым электролитным системам. Последующее детальное выяснение степени воздействия таких систем на сохранность электродных материалов и эффективность работы электродов позволяет проводить операции по корректировке их состава, с целью введения компонентов, положительно влияющих на конечные характеристики изделий. С целью более направленного поиска искоемых композиций первоначально устанавливаются частные закономерности влияния компонентов (их состава и строения, природы внешнесферных катионов и анионов, состава растворителя), а также температуры. Они позволяют выявить, с одной стороны, специфику межмолекулярного взаимодействия компонентов, а с другой, - те составные части систем, которые в наибольшей степени определяют электродные реакции материалов, явления массопереноса в изделиях. Этот подход не требует детального выяснения механизмов процессов, протекающих как в гомогенной среде, так и на границе раздела фаз, а только внешнего отклика воздействия систем или отдельных компонентов, входящих в их состав, на процессы функционирования электродных материалов. Это сразу упрощает задачу направленного поиска оптимальных композиций электролитных систем. Именно такой подход, в том или ином аспекте, прослеживается в работах исследователей зарубежных стран, а также в ведущих научных школах России и стран бывшего СССР. Разработанные составы могут быть успешно применены в качестве базовых для решения новых задач.

Предлагаемый подход – универсален. Он оказывается удобным инструментом для разработки электролитных систем безотносительно к виду электрохимического устройства. Так, в частности, трактуемая идеология подхода в последнее время достаточно широко применяется для разработки электрохимических сред для литий – ионных аккумуляторов. Принцип сложности и полифункциональности

электролитных систем применим как к жидким, так и твердым проводящим объектам. Широкая степень свободы изменения свойств различных композиций позволяет оказывать определяющую роль в создании широкого спектра изделий с принципиально новыми параметрами.

Выводы

1. На основе изучения физико-химических свойств жидких и твердых электролитов и выяснения степени их влияния на стабильность электродных материалов и эффективность работы электродов установлена взаимосвязь между электрическими параметрами интегрирующих устройств и физико-химическими характеристиками выбранных электролитных систем. Выбран подход к установлению нижних и верхних пределов интегрируемых токов и величины максимальной емкости рабочего и вспомогательного электродов. Полученные закономерности позволяют *a priori* рассчитать конструкцию элемента любого типа и назначения.
2. Впервые проведены систематические исследования растворимости хлорида серебра в водно-спиртовых растворах хлоридов различных щелочных металлов и аммония в широком диапазоне температур. Выявлены закономерности влияния концентрации ионов хлора, природы внешнесферных катионов, размера спиртового радикала, состава растворителей и температуры на процессы комплекссообразования в системах $\text{AgCl-MeCl-ROH-H}_2\text{O}$. Найдено, что растворимость электродного материала (AgCl) интегрирующих устройств является основным критерием при разработке электролитных систем для устройств этого типа.
3. Рекомендовано введение добавок хлоридов некоторых металлов в рабочий электролит в зависимости от условий эксплуатации резисторов. Дан предположительный механизм снижения процессов рекристаллизации активного вещества при введении в электролит хлорида кадмия, основанный на снижении растворимости аргентохлоридных комплексов.
4. Исследованы процессы самопроизвольного изменения сопротивления резисторов в зависимости от величины тока управления, контрольного сопротивления и температуры. Предложены механизм и критерии определения хода процессов рекристаллизации активного вещества хлорсеребряного электрода. Определены оптимальные технологические режимы изготовления считывающего электрода.
5. Исследованы частотные характеристики резисторов в зависимости от различных факторов в диапазоне частот 50 Гц÷100 МГц. Показано, что наибольшее влияние на частотную зависимость резисторов оказывает величина исходного сопротивления электрода считывания, и наименьшее – геометрия пленки и концентрация электролита.
6. Разработан оригинальный способ беспузырьковой заливки рабочего электролита при одновременной герметизации металlostеклянной ячейки. Предложен метод разбраковки стеклянных оснований по количеству и качеству дефектов в зоне напыления резистивной пленки, что дало возможность создать надежную конструкцию электрохимического управляемого сопротивления.
7. На основе системы Ag/AgCl/Cl^- с водно-метанольными растворами хлоридов щелочных металлов и аммония в качестве электролита осуществлена разработ-

- ка конструкции и технологии изготовления электрохимических преобразователей информации, обратимо работающих в течение сотен циклов заряда-разряда, и проведены исследования их характеристик в широком интервале режимов и условий эксплуатации. Разработанная конструкция обеспечивает высокую прочность и термомеханическую устойчивость в заданном диапазоне температур. Элемент работает с высокой точностью в диапазоне температур от -40 до $+50$ °C при высокой кратности зарядных и разрядных токов с сохраняемостью в течение 12 лет. Показана принципиальная возможность работы интегратора при -50 °C.
8. На основе анализа процессов, происходящих на границе ТЭЛ- электрод, определено, что основным критерием удовлетворительного функционирования твердотельного преобразователя информации является сочетание упругопластических свойств электролита и электродных материалов. Обоснованы критерии выбора и взаимного согласования физических, механических и химических свойств материалов, используемых при разработке электрохимического преобразователя на твердом электролите.
 9. Определены допустимые границы изменения тока и напряжения на интеграторе в рабочем диапазоне температур, исследованы процессы накопления и снятия остаточного заряда, оценена величина емкости скачка и других параметров интегратора, обусловленных физико-химическими свойствами используемой системы. Получены уравнения, описывающие поведение важнейших параметров в исследуемых условиях.
 10. Разработан твердоэлектролитный преобразователь информации дискретного действия, отвечающий по своим функциональным, точностным и эксплуатационным характеристикам основным требованиям при работе в режиме задания-считывания заряда. Твердоэлектролитный интегратор работоспособен в температурном диапазоне от -60 до $+70$ °C, что не реализуется при использовании систем с жидким электролитом.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Михайлова А.М., Шпак И.Е., Ефанова В.В. Электрохимические преобразователи информации низкочастотного диапазона с долговременной памятью. – Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2001. – 112 с.
2. Шпак И.Е., Михайлова А.М. Принципы определения токовых режимов работы твердотельного интегратора // ЖПХ. – 2001. – Т. 74, № 9. – С. 1448-1451.
3. Шпак И.Е., Михайлова А.М. Приборы ионной и молекулярной электроники: Учебн. пособие. – Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2001. – 96 с.
4. Шпак И.Е. Электролиты для гальванического меднения. Обзоры по электронной технике, сер. 7, ТОПО, вып. 14. – М.: Электроника, 1989. – 86 с.
5. А.с. СССР № 285907. Электролит для электрохимического интегрирующего элемента / Шпак И.Е., Эйдем В.И. 1970.

6. А.с. СССР № 280454. Способ приготовления электролита /Шпак И.Е., Эйдман В.И. 1970.
7. А.с. СССР № 391848. Способ приготовления электролита /Шпак И.Е. 1973.
8. А.с. СССР № 92747. Способ изготовления катода / Шпак И.Е., Григорьев Н.С., Куценок Ю.Б. 1976.
9. А.с. СССР № 100980. Способ приготовления электролита / Шпак И.Е., Пономарева Л.С., Шепырева А.В. 1976.
10. А.с. СССР № 856345. Способ изготовления угольного электрода / Шпак И.Е., Аниксеев В.Н., Пономарева Л.С. 1981.
11. А.с. СССР № 139680. Способ изготовления угольного электрода / Коломоец А.М., Кукоз Ф.И., Плешаков М.И., Шпак И.Е. 1980.
12. Шпак И.Е. Основные принципы разработки технологии изготовления электрохимического преобразователя на твердом электролите // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2001. – Т. 44, № 4. – С. 59-63.
13. Ткаченко Д.А., Рудницкая А.А., Шпак И.Е. Исследование процесса восстановления нитрата аммония // Электрохимия. – 1978. – Т. 14, № 7. – С. 93-96.
14. Шпак И.Е., Столяренко Л.И., Солопова Т.А. Влияние состава электролита на скорость процессов на серном электроде // Электрохимия. – 1983. – Т. 19, № 6. – С. 822-826.
15. Шпак И.Е., Лоскуткин В.А. Электроосаждение меди из серноокислых электролитов // Электронная техника (сер. 7, ТОПО). – 1987. – Т. 1(140). – С. 53-55.
16. Донченко М.И., Мотронюк Т.И., Шпак И.Е. Интенсифицированный режим наращивания меди // Изв. вузов. Хим. и хим.технология. – 1988. – Т. 31, № 7. – С. 64-68.
17. Шпак И.Е., Эйдман В.И. К вопросу о выборе электролита для интегрирующего элемента // Исследования в области хим. ист. тока. Вып. 2. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1970. – С. 107-113.
18. Шпак И.Е., Волгин М.А., Баранова Т.Я. Анодное окисление серебра // Тр. молодых ученых. Вып. хим. 2. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1971. – С. 105-113.
19. Шпак И.Е., Дмитриев Ю.С., Демахин А.Г. Влияние состава электролита на характеристики интегрирующего элемента // ЭП, Серия физ. и хим. ист. тока. Вып. 2/20. – М., 1971. – С.6-8.
20. Шпак И.Е., Дмитриев Ю.С., Бланк М.С. Кулонометрическое исследование системы Ag/AgCl // Тр. молодых уч. Вып. хим. 2. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1971. – С. 90-98.
21. Шпак И.Е., Дмитриев Ю.С., Почепцова Т.Я. Электрохимический интегратор // Приборы и системы управления. – 1972. – № 8. – С. 25.
22. Сагинашвили Р.М., Шпак И.Е., Сияявин А.Л. Определение воды в органических растворителях// Применение органических реагентов. – Новочеркасск: Изд-во НПИ, 1974. – С. 57-61.
23. Голосницкая В.А., Сагинашвили Р.М., Шпак И.Е. Экстракционно-фотометрическое определение ионов // Физ-хим. методы контроля производства. – Ростов: Изд-во Ростов. ун-та, 1975. – С. 47-49.
24. Сагинашвили Р.М., Кукоз Ф.И., Шпак И.Е. К методике спектрометрического определения воды с тетраацетатом свинца // Иссл. в области прикл. электрохимии, Т. 295. – Новочеркасск: Изд-во НПИ, 1973. – С. 55-58.

25. Авдеев В.П., Брагин Н.И., Шпак И.Е. Физ.-хим. исследования системы: ионогенная соль/растворитель // Исследования в обл. неорг. и анал. химии. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1975. – С. 58-60.
26. Ткаленко Д.А., Рудницкая А.А., Шпак И.Е. Иссл. процесса восстановления нитрата аммония // Электрохимия. – 1978. – Т. 14, № 7. – С. 93-95.
27. Шпак И.Е., Шило В.И., Дмитриенко А.О. Электрохимическое поведение соединений внедрения // Электрохимия. – 1987. – Т. 23, № 2. – С. 287-289.
28. Шпак И.Е., Лоскуткин В.А. Электроосаждение меди из сернокислых электролитов // Электронная техника, сер. 7, ТОПО. – 1987. – 1(140). – С. 53.
29. Шпак И.Е., Михайлова А.М., Никитина Л.В. Исследования объемно-распределенных эл/хим систем на основе суперионных проводников // Фундаментальные проблемы эл/хим энергетики: Матер. IV Межд. конф. – Саратов, 1999. – С. 220-223.
30. Шпак И.Е., Михайлова А.М., Никитина Л.В. Изменение импеданса границы «электрод/твердый электролит» в зависимости от температуры и наличия в системе паров растворителя // Фундаментальные проблемы ионики твердого тела. Материалы докладов 5-го межд. сов. – Черноголовка, 2000. – С. 99-102.
31. Шило В.И., Шпак И.Е., Дмитриенко А.О. Электрохимическое поведение ряда двойных оксидов // Рукопись представлена ред. ж. «Электрохимия». Деп. в «Информэлектро» 23.02.1984 г., 1-56 эт-Д-84.
32. Шпак И.Е., Михайлова А.М., Леонтьева Л.В. Кулонометрическая обратимость процесса осаждения-растворения меди на границе «инертный электрод-твердый электролит» // Рукопись представлена Саратов. гос. техн. ун-том. Деп. в ВИНТИ 24.04.00 № 1099-B00.
33. Шпак И.Е., Михайлова А.М., Никитина Л.В. Влияние материала токоподвода на электрохимическое поведение интеркалатного электрода в твердофазной системе // Рукопись представлена Саратов. гос. техн. ун-том. Деп. в ВИНТИ 24.04.00 № 1100-B00.
34. Шпак И.Е., Эйдем В.И. К вопросу о выборе электролита для интегрирующего элемента // Тез. докл. V Всес. конф. по эл/хим преобразователям. – М., 1968. – С. 107.
35. Шпак И.Е., Эйдем В.И. Влияние состава электролита на характеристик интегрирующего элемента // Тез. докл. 6-й Всес. конф. по электрохим. преобразователям. – Казань: Изд-во КАИ, 1970. – С. 6-7.
36. Шпак И.Е., Эйдем В.И. К вопросу о выборе электролита // Тез. докл. V Всес. конф. по электрохимическим преобразователям. – М., 1968. – С. 176-177.
37. Шпак И.Е., Дмитриенко А.О., Битюцкий П.Н. Кристаллическая структура и характер фазовых превращений в интеркалатах // Тез. докл. IV Всес. конф. по кристаллохимии. – Новосибирск, 1983. – С. 101.
38. Шпак И.Е., Эйдем В.И., Дмитриев Ю.С. Влияние состава электролита на поведение хлорсеребряного электрода // Тез. докл. Всес. конф. по электрохимии. – Тбилиси: Изд-во Мецниереба, 1969. – С. 726.
39. Шпак И.Е., Эйдем В.И., Будников Е.В. Связь между параметрами хлорсеребряного элемента // Тез. докл. 6-й Всес. конф. по эл.хим. преобразователям. – Казань: Изд-во КАИ, 1970. – С. 8-9.
40. Mikchailova A.M., Tchernova O.A., Shpuck I.E. Estimation of the oxidation degree of vanadium // Extended Abstracts 12th Int. Conf. on Solid State Ionics: Halkidiki, Greece, June 6-12, 1999. – P. 580-581.

41. Shpuck I.E., Mikchailova A.M., Nickitina L.V. Change of the Structure of Electrical Double Layer // Extended Abstracts 12th Intern. Conf. on Solid State Ionics: Halkidiki, Greece, June 6-12, 1999. – P. 645.
42. Архипова Н.В., Михайлова А.М., Шпак И.Е. Электродные процессы в твердофазной системе $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{RbAg}_4\text{I}_5$ // VII Межд. Фрумкинский симпозиум «Фундаментальная электрохимия и электрохимическая технология». – М., 2000. – С. 594.
43. Шпак И.Е., Михайлова А.М., Добровольский Ю.А. Изучение кулонометрической обратимости систем с использованием медьпроводящих твердых электролитов // 13th Int. Conf. on Solid State Ionics (SSI 2001): Cairns, Australia, July 8-13, 2001. – P. G-PO-15.
44. Шпак И.Е., Михайлова А.М., Букун Н.Г. Электрохимический импеданс границы $\text{Ni}/\text{RbAg}_4\text{I}_5$ // 6th Int. Symp. Systems with Fast Ionic Transport: 9-13 May 2001, Cracow, Poland. – P. III-P9.
45. Шпак И.Е., Михайлова А.М., Букун Н.Г. Влияние величины тока на параметры твердотельного интегратора // 6th Int. Symp. Systems with Fast Ionic Transport: 9-13 May 2001, Cracow, Poland.-P. III-P10.

Шпак Игорь Евгеньевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫБОРА ОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ИНТЕГРИРУЮЩИХ ПРИБОРОВ

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Ответственный за выпуск к.х.н. В.В. Ефанова
Корректор О.А. Панина

Лицензия ЛР 020271 от 15.11.96

Подписано в печать 04.12.04

Формат 60x84 1/16

Бум. тип.

Усл.-печ. л. 2,0

Уч.-изд.л. 2,0

Тираж 100 экз.

Заказ 497.

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет

410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Копипринтер СГТУ, 410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77